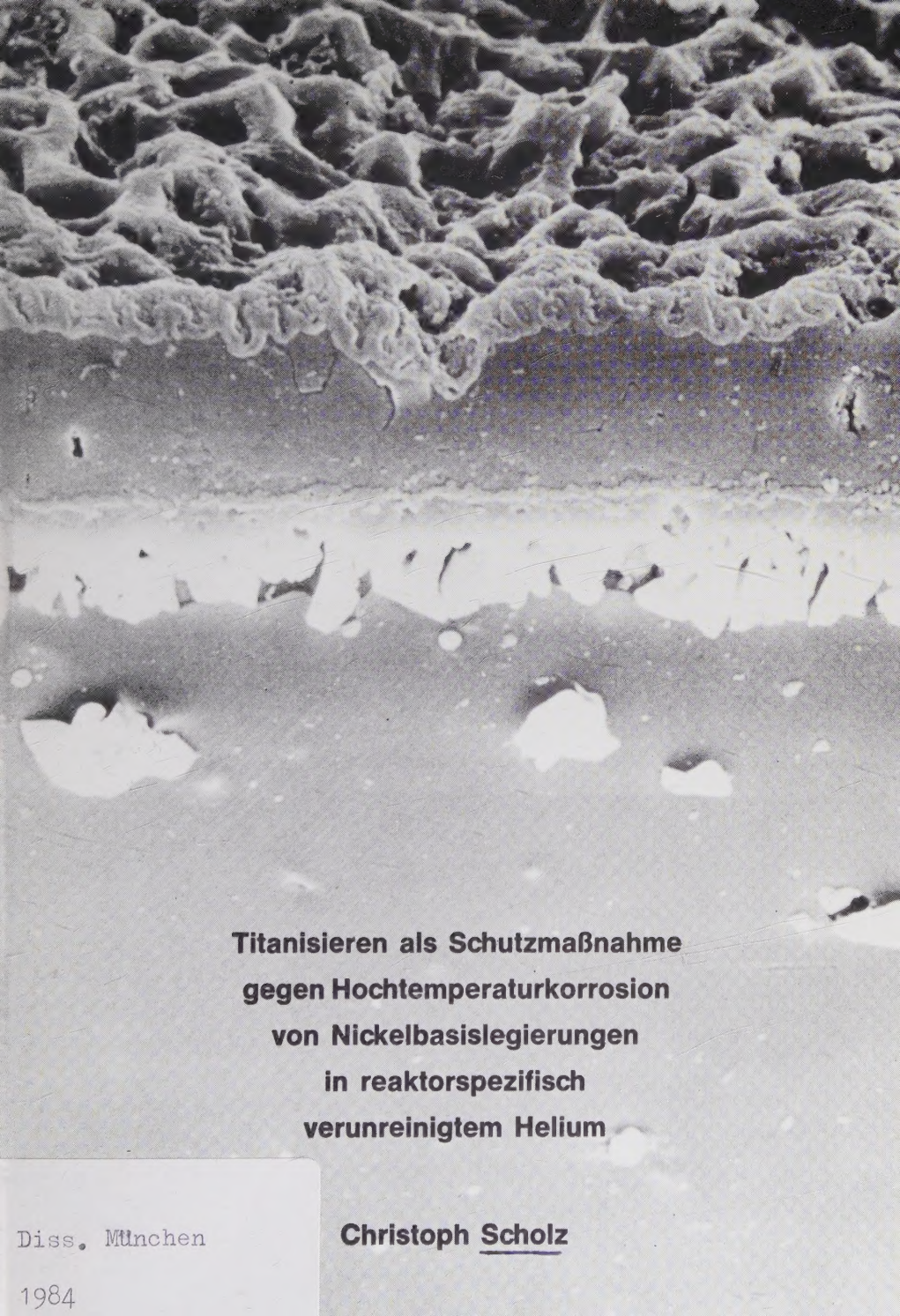




**Titanisieren als Schutzmaßnahme
gegen Hochtemperaturkorrosion
von Nickelbasislegierungen
in reaktorspezifisch
verunreinigtem Helium**

Diss. München

Christoph Scholz

1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554004_0028

Titanisieren als Schutzmaßnahme gegen
Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasislegierungen
in reaktorspezifisch verunreinigtem Helium

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Christoph Scholz

geb. in Kempten

1984

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1980 bis April 1984 am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. J.J. Nickl durchgeführt.

1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J.J. Nickl
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung:	16. Juli 1984
-----------------------------	---------------

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J.J. Nickl, danke ich herzlichst für die interessante Themenstellung, sein Interesse am Fortgang der Experimente sowie für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Mein Dank gilt weiter folgenden Personen:

- Herrn Dr. H. Sprenger für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und viele hilfreiche Diskussionen
- Frau S. Torge und Herrn Vael für die Hilfe bei der Materialbeschaffung und dem Bau der PNP-Anlage
- Herrn R. Engel für die Durchführung von Versuchen und hilfreiche Diskussionen
- Herrn W. Kleemann für Bereitstellung von Legierungsmaterial und interessante Diskussionen
- Herren Dr. H. Goretzki und Dr. M. Weiss für zahlreiche nützliche Diskussionen
- Frau Garbe für hervorragende Schliffpräparation und Rasteraufnahmen
- Herrn L. Schmied für viele wichtige Hinweise zur Lösung apparativer und fertigungstechnischer Probleme
- Frau L. Seissinger für die große Hilfe bei der Erstellung dieser Arbeit in vorliegender Form
- Herrn L. Lürman für photographische Arbeiten
- den Mitarbeitern des Instituts, Frau M. Bindl, Frau S. Oszwald, Frau S. Pfeifer, Herrn E. Wendler, Herrn A. Gahn, Herrn Dornisch, Herrn A. Hammermaier und insbesondere Herrn K. Buchner für die zahlreichen Diskussionen und für die Hilfe bei der Durchführung von Versuchsreihen.

Umschlagsbilder - Vorderseite: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines gekippten Querschliffs einer mit Ni_3Ti beschichteten Inconel 625-Probe ($V=4000\times$).

- Rückseite: Dieselbe Probe nach 3000-stündiger Auslagerung in verunreinigtem Helium (PNP-He). Die Ni_3Ti -Schicht hat sich in eine geschlossene Ti_2O_3 -Schicht umgewandelt ($V=4000\times$).

Inhaltsverzeichnis	Seite
Zusammenfassung	1
1 Einleitung	5
2 Problemstellung	9
3 Apparatives	10
3.1 CVD-Anlage	10
3.2 Auslagerungsapparaturen	20
3.3 Feuchtemeßzelle	32
3.4 Gasanalyse mit Gaschromatograph	33
3.5 Untersuchungsmethoden	41
4 Experimentelles	45
4.1 Legierungen als Substratmaterialien für Beschichtungsversuche	45
4.2 CVD-Versuche	45
4.3 Auslagerungsversuche	48
5 Thermodynamische Berechnungen	50
5.1 Allgemeines; verwendete Formeln	50
5.2 Bildung von Ni_3Ti auf nickelhaltigen Substraten	53
5.3 Phasenstabilität von Ni_3Ti gegenüber Oxidation und Aufkohlung	54
5.4 Oxidation von Ni_3Ti zu Ti_2O_3 durch den Wassergehalt der Auslagerungsatmosphären	56
5.5 Reaktion der Ni_3Ti -Schicht mit Legierungskohlenstoff zu TiC	58
5.6 Reduktion einer Ti_2O_3 -Schicht durch den Legierungskohlenstoff	60
5.7 Aufkohlung von Ni_3Ti -Schichten auf Inconel 625 in Methan-Wasserstoff-Gemisch	62
5.8 Umwandlung von Ti_2O_3 in TiC in Methan-Wasserstoff-Gemisch	63
6 Kinetische Betrachtungen	65
6.1 Ni_3Ti -Schichtwachstum im CVD-Prozeß	65
6.2 Oxidation von Metallen	69
6.3 Aufkohlung von Legierungen	70
6.4 Wechselwirkung von Gasen mit sehr niedrigen Partialdrücken mit Metalloberflächen	70

7	Ergebnisse	77
7.1	Ni ₃ Ti-CVD-Schichten	77
7.2	Auslagerungsversuche in Methan-Wasserstoff-Gemisch	94
7.3	Auslagerungsversuche in Wasserstoff	102
7.4	Auslagerungsversuche in PNP-Helium	106
8	Diskussion	112
8.1	Ni ₃ Ti-CVD-Schichten	112
8.2	Aufkohlung in Methan-Wasserstoff-Gemisch	119
8.3	Oxidation von Ni ₃ Ti in feuchtem Wasserstoff	122
8.4	Reaktion der Ni ₃ Ti-Schicht mit der Substratlegierung während langer Temperung	128
8.5	Ni ₃ Ti-Schichten in PNP-Helium	128
9	Ausblick	134
Anhang		135
-	Liste der verwendeten Abkürzungen	136
-	Phasentrennung und -isolierung durch elektrolytisches Tiefätzen	137
-	Auswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen	138
-	Probenpräparation für REM und AES, metallographische Schliffpräparation	139
-	Meßwerterfassung	140
-	Prozeßsteuerung	141
-	Computerprogramm für thermodynamische Berechnungen	144
-	Bisheriger Kenntnisstand über He-Korrosion aus der Literatur	150
-	Literaturverzeichnis	161
-	Lebenslauf	167

A New Titanium Containing CVD-Coating against High Temperature Corrosion of Nickel Base Alloys in Impure Helium

Summary

The current concept of the High Temperature Gascooled Reactor (HTGR) in Germany provides Helium at 4 MPa as primary coolant. The so called PNP-Helium (Projekt zur Nutzung nuklearer Prozeßwärme = Project for Exploitation of Nuclear Process Heat) is expected due to technical considerations to contain minor amounts of H_2 , CH_4 , H_2O , CO and N_2 together not exceeding 60 Pa partial pressure. At a normal operating temperature of 1223 K (950°C = 1742°F) these impurities cause a special corrosion of metallic components, that strongly effects their mechanical properties. Mainly nickel base alloys will be used as metallic materials.

Only thermodynamically stable and dense surface layers of Si-, Ti- or Al-oxides, which form in-situ during operation on these alloys, can protect metallic components effectively against this kind of corrosion. The in-situ-formation of these oxides can be achieved in two ways:

- By alloy modification, which means increasing the content of potential oxide formers in the alloy.
- By coating, which means enrichment of one or more oxide formers in a thin surface layer.

The present work deals with "Titanizing" of nickel base alloys via chemical vapor deposition. In the CVD-process, a pure and dense protective coating consisting of the intermetallic phase Ni_3Ti is formed on the above mentioned alloys. In metallurgy, the phase Ni_3Ti is well known as a precipitation strengthener in nickel base alloys and is appreciated because of its low brittleness. The phase has a hexagonal close packed crystal structure with a stacking sequence ABAC. It belongs to the symmetry group $P6_3/mmc$ and the lattice parameters are $a_0 = 512.7$ pm, $c_0 = 835.5$ pm, $c/a = 1.63$.

In order to evaluate a deposition process, a laboratory CVD-plant was constructed, which allows the variation of all important deposition parameters. The optimum deposition parameters have been found to be:

- substrate temperature 1073 K - 1273 K
(800°C - 1000°C = 1472°F - 1832°F)
- gas pressure 100 kPa
- gas composition 0.1 - 5 Vol% TiCl_4 , H_2 balance
- gas flow 10 - 1000 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
normalized to substrate surface.

The weight gain of nickel samples due to Ni_3Ti layer growth as a function of deposition time follows an approximately parabolic law:

$$m_{\text{Ti}} = 0.555 \cdot t^{0.57} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (t \text{ in min})$$

Which means the layer formation is diffusion controlled. The apparent activation energy of the Ni_3Ti formation on pure nickel is determined to have an average value of $73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

The growth rate of Ni_3Ti layers on alloys is lower and depends on the nickel content. The layer microstructure on alloys is described in detail: Underneath the homogeneous and pore-free Ni_3Ti layer, there is a row of fine dispers MC-carbide grains (Mo- und Nb-containing TiC with $a_0 = 436 \text{ pm}$). They are formed by the reaction between Ni_3Ti and alloy carbon, causing a neglectable decarburisation of the alloy. Precipitates in a narrow nickel depletion zone were identified as σ -phase with an approximate composition of $\sigma\text{-Mo}_3\text{Cr}_4\text{Ni}_3$ (tetragonal $a_0 = 895 \text{ pm}$, $c_0 = 464 \text{ pm}$, $c/a = 0.52$). No evident diffusion of Titanium into the base material was observed. The coating microstructure is very similar to that of the well known aluminide coatings.

In the above described CVD-process, all nickel base alloys containing more than 40 weight% can be easily coated with Ni_3Ti . On cobalt containing alloys the ternary phase $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Ti}$ is formed. Co_3Ti is isomorphous with Ni_3Ti , and there exists no miscibility gap between both phases.

To examine the corrosion resistivity, two laboratory test plants were constructed. They allow the exposure of samples to simulated PNP-gas or other model atmospheres at high temperatures of some 1073 K - 1373 K (800°C - 1100°C = 1472°F - 2012°F) over long periods and under well controlled conditions.

A computer program was written for all different kinds of thermodynamic calculations based on literature data. Especially the precise evaluation of thermodynamic phase stability diagrams for example of Ni₃Ti against carburisation and oxidation led to a good description of the corrosion behavior in impure Helium.

In atmospheres with extremely low oxidation potentials, for example with a p_{H_2}/p_{H_2O} -ratio between 10^2 and 10^7 and a corresponding low oxygen partial pressure of $10^{-28} < p_{O_2} < 10^{-20}$ at 1223 K (950°C = 1742°F) Ni₃Ti will be oxidized to Ti₂O₃ - but not TiO₂.

Elemental nickel is set free again during oxidation and fills up the depleted zone under conversion of α -phase back to the γ -solid-solution. Finally, it results in a pure Ti₂O₃ oxide layer with a minor amount of underlying TiC-precipitates on an alloy, which does not necessarily contain titanium.

Ni₃Ti-coatings as described above offer a comprehensive protection of nickel base alloys against all different types of corrosion caused by HTR primary circuit helium impurities. After 3000 hours exposure of Inconel 625 samples coated with Ni₃Ti in PNP-helium at 1223 K (950°C = 1742°F) neither internal oxidation nor carburisation or decarburisation of the protected alloy is observed. This is the case in PNP-helium with a rather high moisture ($p_{H_2O} > 150$ mPa) as with extremely low water content ($p_{H_2O} < 50$ mPa), in which Cr₂O₃ is not formed, respectively reduced. The reaction of Ti₂O₃ with alloy carbon to gaseous CO under PNP-conditions is not possible ($T_{AIT} = 1560$ K).

For the first time the sesquioxide Ti₂O₃ was definitely identified in connection with corrosion layers, while in the literature only titanium oxide or TiO₂ (without proof) is in question. Ti₂O₃ forms as well as Cr₂O₃ a α -korundum crystal structure (hexagonal Ti₂O₃, lattice parameters $a_0 = 515$ pm, $c_0 = 1364$ pm, $c/a = 2.65$). There are certain indications, that Ti₂O₃ layers

grow on Ni_3Ti by way of the kation vacancy diffusion mechanism as Cr_2O_3 or Al_2O_3 , do in contrast with TiO_2 . This is the essential assumption, that the in-situ-oxide works as a diffusion barrier.

Ti_2O_3 is similar as Al_2O_3 ; thermodynamically extraordinarily stable. This oxide cannot be reduced to Titanium monoxide TiO or even metallic titanium by pure hydrogen at 1223 K ($950^\circ\text{C} = 1742^\circ\text{F}$). But in extremely dry ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 3 \text{ Pa}$), strongly carburizing process or test gases ($a_c = 1$) Ti_2O_3 is converted to TiC . Under such "sharp" conditions, unprotected commercial alloys are completely carburized after short exposure times, indicating that nearly all of their total chromium content reacts to Cr_3C_2 (orthorhombic $a_0 = 556 \text{ pm}$, $b_0 = 285 \text{ pm}$, $c_0 = 1157 \text{ pm}$). These experimental results are in excellent accordance with theoretical thermodynamic calculations.

The new process of "Titanizing" offers crucial advantages in contrast to common techniques like pack cementation for aluminide coatings or chromizing. The CVD-process distinguishes by a simple gasphase process over a wide temperature range without affecting the microstructure of the substrate material. The very high growth rate of about $30 \text{ }\mu\text{m/h}$ is nearly independent of variations in gasphase composition. The coating stands in thermodynamic equilibrium with the alloy. Unwanted inward diffusion of coating material into alloy under operating conditions is not observed underneath $\text{Ni}_3\text{Ti}/\text{Ti}_2\text{O}_3$ coatings.

Zusammenfassung

Das aktuelle Konzept des gasgekühlten Hochtemperaturreaktors (HTR oder englisch HTGR) sieht Helium mit 4 MPa als Primärkühlmittel vor. Technisch bedingt enthält das sogenannte PNP-Helium (Projekt zur Nutzung nuklearer Prozeßwärme) in geringen Mengen H_2 , CH_4 , H_2O , CO und N_2 insgesamt mit einem Partialdruck unter 60 Pa. Bei einer Arbeitstemperatur von 1223 K (950°C) verursachen diese Verunreinigungen Korrosion an metallischen Werkstoffen, die deren mechanische Eigenschaften drastisch verschlechtert. Als metallische Werkstoffe sind vor allem Nickelbasislegierungen vorgesehen.

Wirksamen Schutz gegen diese Korrosion bieten thermodynamisch stabile Deckschichten aus Oxiden der Elemente Si, Ti und Al, die sich im Betrieb auf Legierungen in situ ausbilden. Dies kann auf zwei Wegen erreicht werden.

- Durch Legierungsmodifikation, d.h. durch Erhöhung des Gehalts an potentiellen Oxidbildnern in der Legierung.
- Durch Beschichtung, d.h. Anreicherung eines oder mehrerer Oxidbildner in einer dünnen Oberflächenezone.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der "Titanisierung" von Nickelbasislegierungen via chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Dabei wird auf den oben genannten Legierungen eine dichte, phasenreine Schutzschicht aus Ni_3Ti erzeugt.

Die Phase Ni_3Ti ist in der Metallurgie als Ausscheidung in Nickelbasislegierungen bekannt und zeichnet sich durch geringe Sprodigkeit aus. Ihre Kristallstruktur ist hexagonal dicht gepackt mit der Schichtfolge ABAC (Raumgruppe $P6_3/mmc$ $a_0 = 512.7$ pm, $c_0 = 835.5$ pm $c/a = 1.63$).

Um ein Beschichtungsverfahren zu erarbeiten, wurde eine CVD-Anlage gebaut, die die Variation aller wichtigen Abscheideparameter ermöglicht. Optimale Beschichtungsbedingungen sind im folgenden aufgeführt:

Temperatur 1073 K - 1273 K (800°C - 1000°C), Druck 100 kPa

Gaszusammensetzung 0.1 - 5 Vol% $TiCl_4$, Rest H_2 ,

Gasfluß 10 - 1000 $cm^3 \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ Beschichtungsoberfläche.

Es wurde das Zeitgesetz des Schichtwachstums von Ni_3Ti auf Nickel als Substratmaterial experimentell bestimmt. Die abgeschiedene Menge Titan m_{Ti} folgt in guter Näherung einem diffusionskontrollierten $\sqrt{t}$ -Gesetz.

$$m_{\text{Ti}} = 0.555 \cdot t^{0.57} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (t \text{ in min})$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie der Ni_3Ti -Schichtbildung beträgt im Mittel $73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Wachstumsrate von Ni_3Ti -Schichten auf Legierungen ist entsprechend dem Nickelgehalt niedriger. Die Schichten sind allgemein wie folgt aufgebaut: Unmittelbar unter der porenfreien Schicht befindet sich ein Saum aus MC-Karbidausscheidungen (Mo- und Nb-haltiges TiC $a_0 = 436 \text{ pm}$), welche begleitet von geringfügiger Entkohlung der Legierung gebildet werden. In einer schmalen Nickelverarmungszone konnten Ausscheidungen eindeutig als σ -Phase mit der ungefähren Zusammensetzung $\sigma\text{-Mo}_3\text{Cr}_4\text{Ni}_3$ (tetragonal $a_0 = 895 \text{ pm}$, $c_0 = 464 \text{ pm}$ $c/a = 0.52$) identifiziert werden. Das Eindiffundieren von Titan in die Legierung wird nicht beobachtet. Der Schichtaufbau ist vergleichbar dem der bekannten Aliterschichten.

Ni_3Ti -Schichten lassen sich problemlos auf allen Nickelbasislegierungen (Ni-Gehalt $> 40 \text{ Gew}\%$) aufbringen. Enthält die Legierung zusätzlich Cobalt, so bildet sich entsprechend die ternäre Phase $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Ti}$, da Co_3Ti mit Ni_3Ti isomorph und lückenlos mischbar ist.

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit wurden zwei geeignete Apparaturen gebaut, in denen Proben simulierter PNP-Atmosphäre und anderen Modellatmosphären bei hohen Temperaturen ($1073 \text{ K} - 1373 \text{ K}$) ausgesetzt werden können.

Es wurde ein Computerprogramm entwickelt und damit thermodynamische Phasenstabilitätsdiagramme insbesondere von Ni_3Ti berechnet, die das Korrosionsverhalten in reaktorspezifisch verunreinigtem Helium gut beschreiben.

In Atmosphären mit sehr niedrigem Oxidationspotential, wie mit einem Verhältnis $10^7 > p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} > 10^2$ und einem entsprechend niedrigen Sauerstoffpartialdruck $10^{-28} < p_{\text{O}_2} < 10^{-20}$, wird die Ni_3Ti -Schicht bei 1223 K (950°C)

zu blau bis schwarz gefärbtem Ti_2O_3 - nicht zu TiO_2 - oxidiert. Dabei wird elementares Nickel wieder frei, das die unter der Schicht vorhandene α -Phase zurückbildet und wieder in γ -Mischkristall umwandelt. Es resultiert eine geschlossene, ausschließlich aus Ti_2O_3 bestehende Oxidschicht mit darunterliegenden TiC-Ausscheidungen auf einem Substratmaterial, das nicht notwendigerweise Titan enthält.

Eine so präparierte Schicht bietet Schutz der Legierung gegen die unterschiedlichen Korrosionserscheinungen in reaktorspezifisch verunreinigtem Helium. Selbst nach 3000stündiger Auslagerung von mit Ni_3Ti beschichteten Proben der Legierung Inconel 625 kann weder innere Oxidation, noch Aufkohlung oder Entkohlung der geschützten Legierung festgestellt werden. Dies gilt für PNP-Atmosphären mit relativ hoher Feuchte ($p_{H_2O} > 150$ mPa) als auch mit niedriger ($p_{H_2O} < 50$ mPa), in denen Cr_2O_3 gegen Reduktion nicht mehr stabil ist. Die Reaktion von Ti_2O_3 mit dem Legierungskohlenstoff zu gasförmigem CO ist unter PNP-Bedingungen nicht möglich ($T_{Alf} \approx 1560$ K).

Erstmalig wurde die Oxidphase Ti_2O_3 eindeutig in Zusammenhang mit Korrosionsschichten identifiziert, während in der Literatur nur von Titanoxiden oder TiO_2 (ohne Nachweis) die Rede ist. Ti_2O_3 besitzt wie Cr_2O_3 die α -Korundstruktur (Ti_2O_3 $a_0 = 515$ pm, $c_0 = 1364$ pm, $c/a = 2.65$).

Die Untersuchungsergebnisse lassen den Schluß zu, daß Ti_2O_3 -Schichten auf Ni_3Ti wie Cr_2O_3 und Al_2O_3 - im Gegensatz zu TiO_2 - über einem Kationenleerstellenmechanismus wachsen. Dies ist die wesentliche Voraussetzung, daß die Oxidschicht als Diffusionsbarriere wirkt.

Ti_2O_3 ist wie Al_2O_3 thermodynamisch außerordentlich stabil. Durch Wasserstoff allein kann das Oxid bei 1223 K (950°C) nicht mehr reduziert werden. Jedoch wird es in sehr trockenen ($p_{H_2O} < 3$ Pa), stark aufkohlenden Atmosphären ($a_c = 1$) in TiC umgewandelt. Unter diesen extremen Bedingungen werden Legierungen in kurzer Zeit maximal aufgekohlt, d.h. nahezu ihr gesamter Chromgehalt wird in Cr_3C_2 umgewandelt (Cr_3C_2 orthorhombisch $a_0 = 556$ pm, $b_0 = 285$ pm, $c_0 = 1157$ pm). Diese experimentellen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen.

Das neue Verfahren des "Titanisierens" bietet gegenüber herkömmlichen Verfahren wie dem Packzementieren zur Aufbringung von Alitier- und Chromierschichten entscheidende Vorteile. Das CVD-Verfahren zeichnet sich durch einen einfachen Gasphasenprozeß in einem weiten Temperaturbereich ohne strukturelle Beeinflussung des Substratmaterials aus. Die hohe Wachstumsgeschwindigkeit von bis zu 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ ist nur wenig von Schwankungen der Gaszusammensetzung abhängig. Die Schicht steht thermodynamisch mit der Legierung im Gleichgewicht. Diffusionsvorgänge im späteren Einsatz, wie man sie von Silizierschichten kennt, werden nicht beobachtet.

1 Einleitung

Die Bundesregierung baut seit 1971 an dem sogenannten Thorium-Hochtemperaturreaktor THTR 300 in Hamm-Schmehausen mit einer geplanten Leistung von 300 MW. Er wird nach dem Prinzip des Kugelhaufenreaktors arbeiten. Das Herzstück ist ein Graphitbehälter, gefüllt mit einigen Tonnen tennisballgroßer Graphitkugeln, von denen ein Teil den nuklearen Brennstoff enthält. Graphit als Träger- und Behältermaterial wirkt dabei als Neutronen-Moderator bzw. -reflektor. Als Kühlmittel bzw. Wärmeübertragungsmedium strömt Helium von oben nach unten durch die Kugelschüttung. Die Gasaustrittstemperatur liegt bei 750°C. Der THTR 300 soll ab 1985 Prozeßwärme liefern.

Nach dem gleichen Konzept soll das Nachfolgeprojekt PNP arbeiten, jedoch bei der wesentlich höheren Temperatur von 950°C. In zwei getrennten Primärkreisläufen wird das heiße Helium mit 40 bar Druck einem Röhrenspaltofen und anschließend einem Dampferzeuger bzw. einem Helium-Helium-Wärmetauscher zugeführt. Im Röhrenspaltofen wird Methan mit Wasserdampf nach



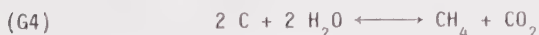
Kohlenmonoxid wird nach



wobei Wasserstoff entsteht, mit dem Kohle nach



Aus der Summe (G1 + G2 + G3) resultiert die Gleichung



der hydrierenden Kohlevergasung. Das Produkt ist Methan.

Im zweiten Kreislauf wird über den Umweg eines He-He-Wärmetauschers nach



Die nukleare Prozeßwärme wird also zur Kohlevergasung verwendet. Daher stammt der Name PNP - Protatypanalage zur Nutzung nuklearer Prozeßwärme (L1 - L4).

Unter anderem stehen bei diesem Konzept drei Ideen im Vordergrund.

Zum einen wird zur Wärmeübertragung kein Phasenübergang wie beim Siedewasserreaktor benutzt, der bei einem Ausfall der Kühlung innerhalb weniger Minuten aufgrund des plötzlichen Druckanstiegs zu gefährlichen Situationen führt. Bei einem Totalausfall der Kühlung steigt im Hochtemperaturreaktor der Druck linear mit der Temperatur an und erst nach Stunden kann eine kritische Situation eintreten.

Eine Notabschaltung durch Einfahren von Abschaltstäben in den Kugelhaufen, der sich wie eine zähe Flüssigkeit verhält, ist jederzeit gewährleistet, da partielle Coreverschmelzung der Graphitkugeln nicht möglich ist.

Zum anderen ist das Kühlmittel Helium ein Edelgas und sollte - so war wohl der ursprüngliche Gedanke - keine Korrosionsprobleme aufwerfen. Diese Annahme hat sich jedoch als falsch erwiesen. Das sog. reaktorspezifische Helium - auch PNP-Helium genannt - ist durch wasserstoff-, kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Gase verunreinigt - zusammen mit einem Partialdruck von weniger als 60 Pa -, die bei 950°C jedoch an metallischen Komponenten spezielle Korrosionen hervorrufen können.

Metallische Komponenten sind funktionelle Bestandteile des Primärkreislaufs, wie Rohrleitung, Reformerrohr oder Wärmetauscher, für die bei der Einsatztemperatur von 950°C als Werkstoff nur sogenannte Superlegierungen in Frage kommen.

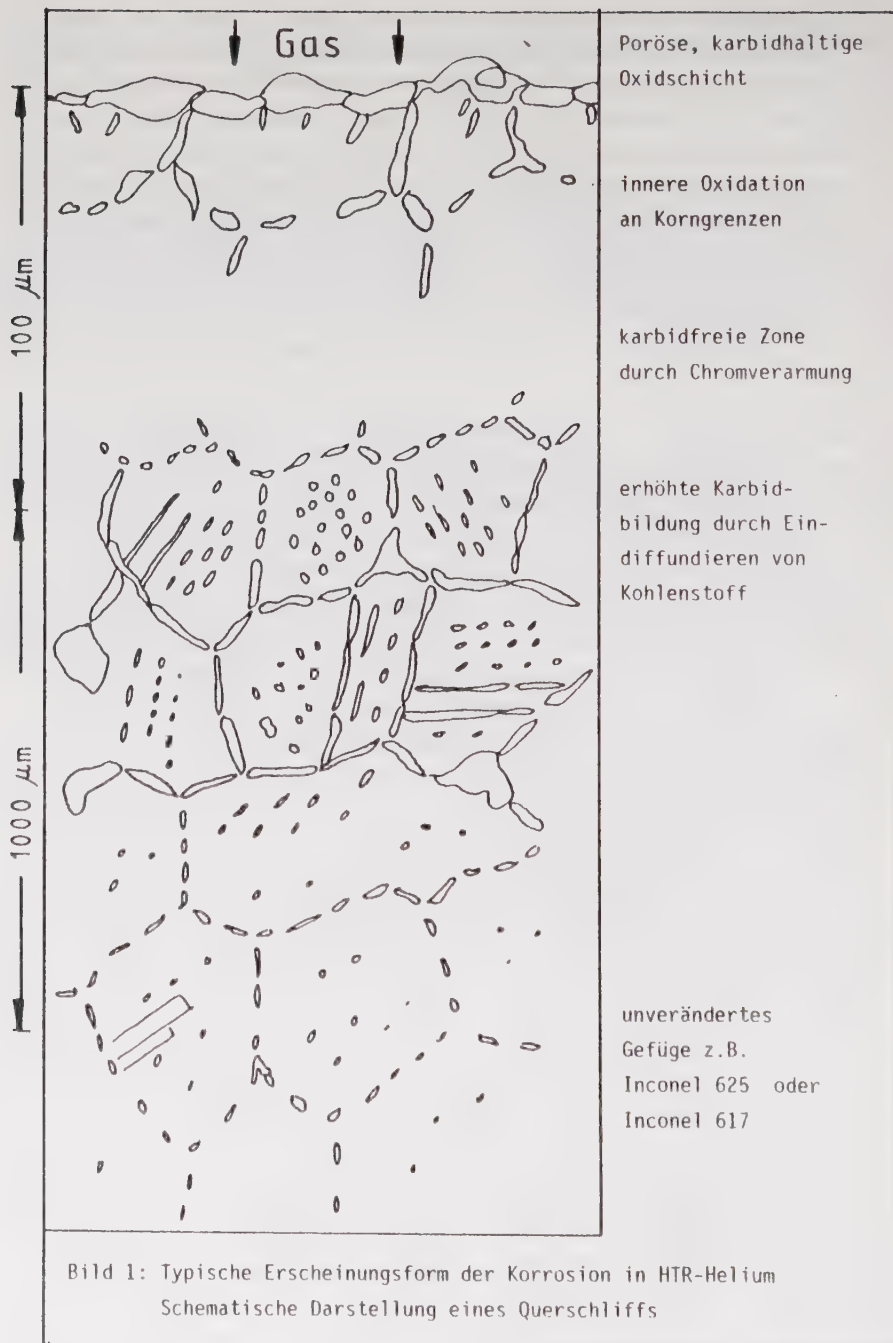
Superlegierungen sind hochlegierte austenitische Stähle mit hohem Nickelgehalt oder Nickelbasislegierungen. Sie zeichnen sich durch ihre hervorragenden physikalischen und mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen aus. Ihr Chromgehalt liegt bei etwa 20 Massen% und gewährleistet bei Einsatz in Luft oder anderen oxidierenden Atmosphären optimale Oxidationsbeständigkeit. Der Kohlenstoffgehalt ist niedrig (< 0.1 Massen%). Legierungszusätze wie Co, Mo, W oder Cr, Al, Ti, Nb erhöhen die Festigkeit der Stähle durch Lösungs- bzw. Ausscheidungshärtung.

Durch Reaktionen der Heliumverunreinigungen H_2 , CH_4 , H_2O und CO mit den Legierungen können deren mechanische Eigenschaften verändert werden, falls nicht durch Bildung einer Oxidschicht auf ihrer Oberfläche eine wirkungsvolle Barriere entsteht. Entscheidend für die Korrosion sind die thermodynamischen Gasphasengleichgewichte und die chemische Zusammensetzung der Legierungsoberfläche. Das Sauerstoffpotential in PNP-Helium ist sehr niedrig und reicht nicht aus, deckende Chromoxidschichten zu bilden. Dagegen ist die Kohlenstoffaktivität hoch und verursacht Chromkarbidbildung. Die typische Erscheinungsform der Korrosion ist in Bild 1 dargestellt und kann wie folgt beschrieben werden:

Unter einer porösen, oft karbidhaltigen Chromoxidschicht befindet sich eine Zone von Aluminium- und Titanoxidausscheidungen an Korngrenzen, gefolgt von einer durch Chromverarmung bedingten karbidfreien Zone. Darunter folgt eine Zone erhöhter Karbidausscheidungsichte, verursacht durch Eindiffundieren von Kohlenstoff bis in Tiefen von einigen Millimetern. Dieses schädliche Eindringen von Kohlenstoff und Sauerstoff kann wirksam nur durch dichte, thermodynamisch stabile Silizium-, Aluminium- oder Titanoxidschichten unterbunden werden. Die in-situ-Bildung dieser Oxidschichten wird durch Änderung der chemischen Zusammensetzung der Legierungsoberfläche entweder durch Legierungsmodifikation, d.h. durch Erhöhung des Gehalts an potentiellen Oxidbildnern in der Legierung, oder durch Beschichtung, d.h. Anreicherung eines oder mehrerer Oxidbildner in einer dünnen Oberflächenschicht erzielt.

Eine Reihe von Untersuchungen* mit Al-, Si- und Ti-modifizierten Legierungen bzw. Alitier- und Silizierschichten auf Legierungen in simulierten HTR-Atmosphären bestätigen die Richtigkeit dieser These. Insbesondere mit titanmodifizierten Legierungen hat man, obwohl in der Literatur ein allgemeiner Vorbehalt gegen Titanoxiddeckschichten erkennbar ist, hervorragende Korrosionsbeständigkeit erzielt.

* Im Anhang dieser Arbeit ist eine ausführliche Literaturübersicht über den Gesamtkomplex der Korrosion in reaktorspezifisch verunreinigtem Helium gegeben (S. 150 - 166).



2 Problemstellung

Ausgehend von dem in der Literatur* beschriebenen positiven Einfluß des Titans als Legierungsbestandteil in Zusammenhang mit der Korrosion in reaktorspezifisch verunreinigtem Helium und einem reichen Erfahrungsschatz über CVD-Verfahren zur Herstellung titanhaltiger Hartstoffschichten im Hause wurde angeregt, eine "Titan-CVD-Schicht" auf Nickel und Nickelbasislegierungen herzustellen und zu prüfen, inwiefern sie als Korrosionsschutz gegen Aufkohlung und innere Oxidation in PNP-Helium geeignet ist.

In einer eigens dafür zu errichtenden CVD-Anlage sollten Abscheideparameter und Schichtwachstumskinetik erforscht werden. Begleitend zu der Identifizierung der bei der Beschichtung gebildeten Phasen sollten thermodynamische Berechnungen zum CVD-Prozeß durchgeführt werden. Es sollte geklärt werden, welche Legierungen beschichtet werden können und inwieweit der Beschichtungs-vorgang die Legierung strukturell beeinflusst.

Die zweite Hauptaufgabe war, das Verhalten der Schichten in simulierter PNP-Atmosphäre bei 1223 K (950°C) zu untersuchen. Dazu sollte eine geeignete Apparatur gebaut werden, in der auch über längere Zeiträume PNP-Bedingungen wohldefiniert simuliert werden können. Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Charakterisierung der Korrosionsprodukte nach Auslagerung der Schichten und des resultierenden Schichtaufbaus mit Röntgenbeugung und andere mikroanalytischen Verfahren. Die Analyseergebnisse sollten durch thermodynamische Berechnungen zur Phasenstabilität der in der Schicht vorkommenden Verbindungen in PNP-Helium bestätigt werden. Insbesondere sollte die Frage beantwortet werden, ob titanhaltige CVD-Schichten auf Nickelbasislegierungen eine Schutzwirkung gegen Korrosion in PNP-Helium haben.

* Eine ausführliche Literaturübersicht befindet sich im Anhang auf Seite 150 - 166.

3 Apparatives

3.1 Die CVD-Anlage

Die Aufgabe war die Anfertigung einer Anlage in der Metall-, Karbid-, Nitrid- und Silizidschichten auf beliebigen Substratmaterialien erzeugt werden können. Das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung beruht auf der Reaktion eines Gasgemisches auf oder mit einer heißen Substratoberfläche. Die reaktive Gasatmosphäre besteht meist aus Wasserstoff und kleineren Mengen anderer Gase und flüchtiger Metallchloride. Der Beschichtungsvorgang wird im wesentlichen durch die Gaszusammensetzung x_i , den Gasfluß j , den Druck p und die Substratoberflächentemperatur T bestimmt. Die Anlage ermöglicht die Variation und Kontrolle dieser Abscheideparameter in den in Tabelle 3 angegebenen Bereichen und Toleranzen.

Tabelle 3*: Variationsmöglichkeiten und Toleranzen der Abscheideparameter der CVD-Anlage

Parameter	Bereich	Toleranz
Substrattemperatur T	$873 \text{ K} < T < 1473 \text{ K}$	$\pm 1\%$
Reaktionsdruck p	$0.1 \text{ Pa} < p < 10^5 \text{ Pa}$	$\pm 5\%$
Gesamtgasfluß j	$50 < j < 3000 \text{ Std cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	$\pm 2\%$
Metallchloride, $\text{HCl}, \text{CH}_4, \text{CO}_2$	$0 < x < 0.1$	$\pm 5\%$
Argon Stickstoff	$0 < x < 0.5$	$\pm 1\%$
Wasserstoff	$0 < x < 1$	$\pm 1\%$
Gaszusammensetzung x_i (Molenbruch)		

Die Abscheideprozesse erfordern hohe Reinheit der eingesetzten Gase und eine hohe Dichtigkeit der Anlage. Die Leckrate der gesamten Anlage ist $< 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

* Tabelle 1 auf Seite 150 und Tabelle 2 auf Seite 157 im Anhang.

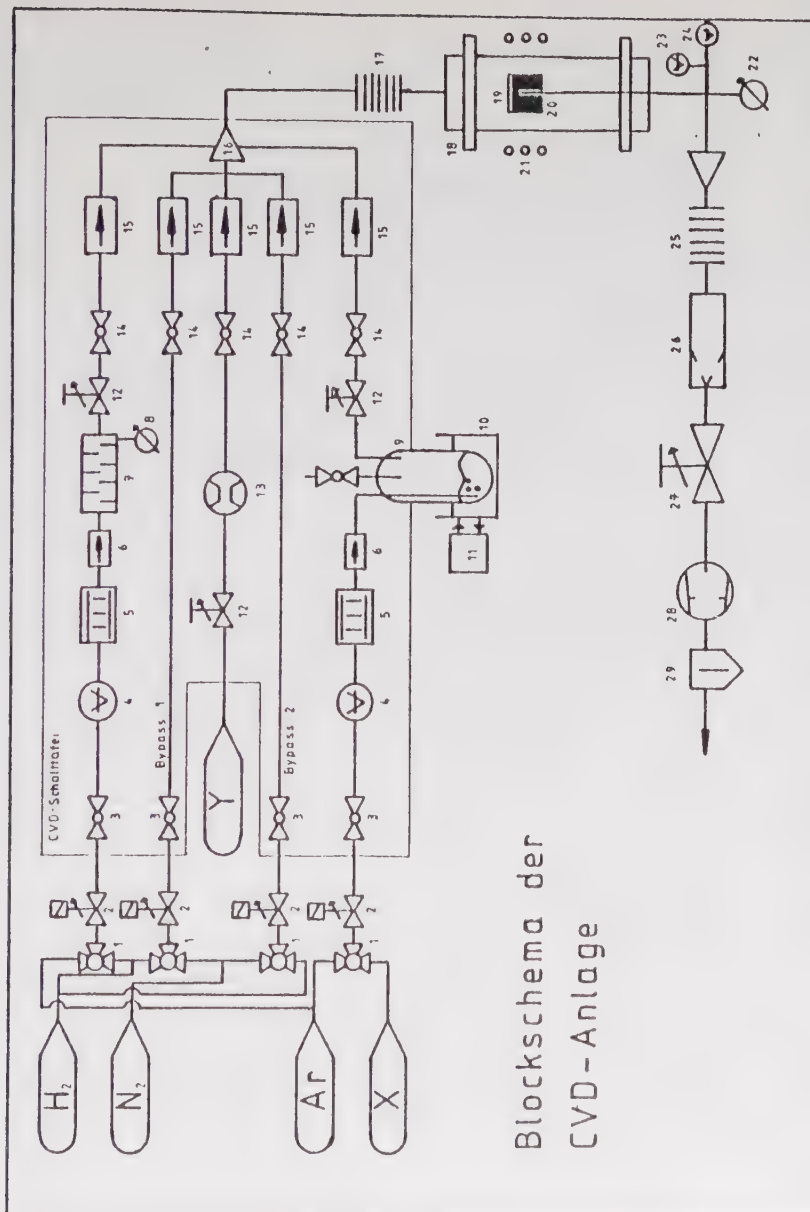


Bild 2: Schemazeichnung der CVD-Anlage
Erläuterungen umseitig

Erläuterungen zu Bild 2

- 1 3-Wegehahn
- 2 Flow-controller (elektromagnetisches Dosierventil)
- 3 Absperrventil
- 4 Manometer (0 bis 1000 mbar)
- 5 Aktivkohlepatrone
- 6 Rückschlagventil
- 7 Festchloridverdampfer
- 8 Thermoelement (Fe/Konstantan)
- 9 Flüssigchloridverdampfer
- 10 thermostatisiertes Isopropanolbad mit Umwälzpumpe
- 11 Kühler (bis -30°C)
- 12 Feindosierventil (faltenbalggedichtet)
- 13 Schwebekörper-Durchflußmesser
- 14 Faltenbalgabsperrventil
- 15 Rückschlagventil
- 16 Gassammelrohr
- 17 Flexibler Edelstahlschlauch
- 18 Reaktor
- 19 Probe
- 20 Graphitsuszeptor
- 21 Hochfrequenzspule
- 22 Thermoelement (NiCr/Ni)
- 23 Feinmeß-Manometer (0 bis 1500 Torr)
- 24 MKS-BARATRON (Type 235)-Feinvakuummeßzelle
- 25 Flexibler Edelstahlschlauch
- 26 Partikelfilter
- 27 Hochvakuum-Feindosierventil
- 28 Rotationspumpe mit Ölreinigungskreislauf
- 29 Ölnebelabscheider

3.1.1 Gasversorgung (Bild 2, 3, 4)*¹

Als Gasvorrat dienen Stahlbomben mit nachgereinigten Gasen. Diese können wahlweise in einen der vier Leitungsstränge geführt werden. Die Dosierung erfolgt durch elektronische Durchflußregler (2, flow controller der Fa. Applied Materials), die unabhängig von der Druckdifferenz arbeiten. Der gewünschte Fluß wird digital in Standardliter pro Minute eingegeben. Jeder der 4 Leitungsstränge verfügt über ein Absperrventil (3). Zwei Leitungen dienen als Bypass, durch die die Hauptmenge des Reaktionsgases (meist Wasserstoff) geleitet wird. In den beiden anderen Leitungssträngen wird die Zudosierung von Metallchloriden über ihren Dampfdruck bewerkstelligt. Unter der Voraussetzung, daß sich das Trägergas mit Metallchlorid sättigt, resultiert der Gehalt aus dem Verhältnis Dampfdruck zu Absolutdruck. Letzter wird durch ein faltenbalggedichtetes Nadelventil (12) eingestellt und mit einer Druckmeßdose (4) kontrolliert. Er resultiert einerseits aus der zugeführten Trägergasmenge, der verdampften Chloridmenge und andererseits aus der Saugleistung der Pumpe reaktorseitig. Zum Schutz der Druckmeßdose und der Ventile der Gasversorgung vor Chlorwasserstoff sind den Verdampfern (7, 9) je ein Rückschlagventil (6) und ein Aktivkohlefilter (5) vorgeschaltet. Als Trägergas wird Argon verwendet, um reduktive Zersetzung der Metallchloride auszuschließen. Niedrige Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet eine Sättigung des Trägergases mit Metallchlorid. Vom Verdampfer zum Sammelrohr ist die Leitung beheizbar.

Die vier Leitungsstränge werden über 4 faltenbalggedichtete Absperrventile (14) einem Sammelrohr (16) zugeführt. Je ein Rückschlagventil (15) verhindert beim Belüften des Reaktors (18) Rückströmung in die Bypass- und Verdampferleitungen. In das Sammelrohr (16) führt eine zusätzliche Leitung mit Feindosierventil (12) und Schwebekörperdurchflußmesser (13), durch die zusätzliche Gase eingeleitet werden können. Das fertige Reaktionsgemisch wird über einen beheizbaren flexiblen Edelstahlschlauch (17) in den Reaktor geleitet.

*1 Die Nummern im Text beziehen sich auf Angaben in Bild 2.

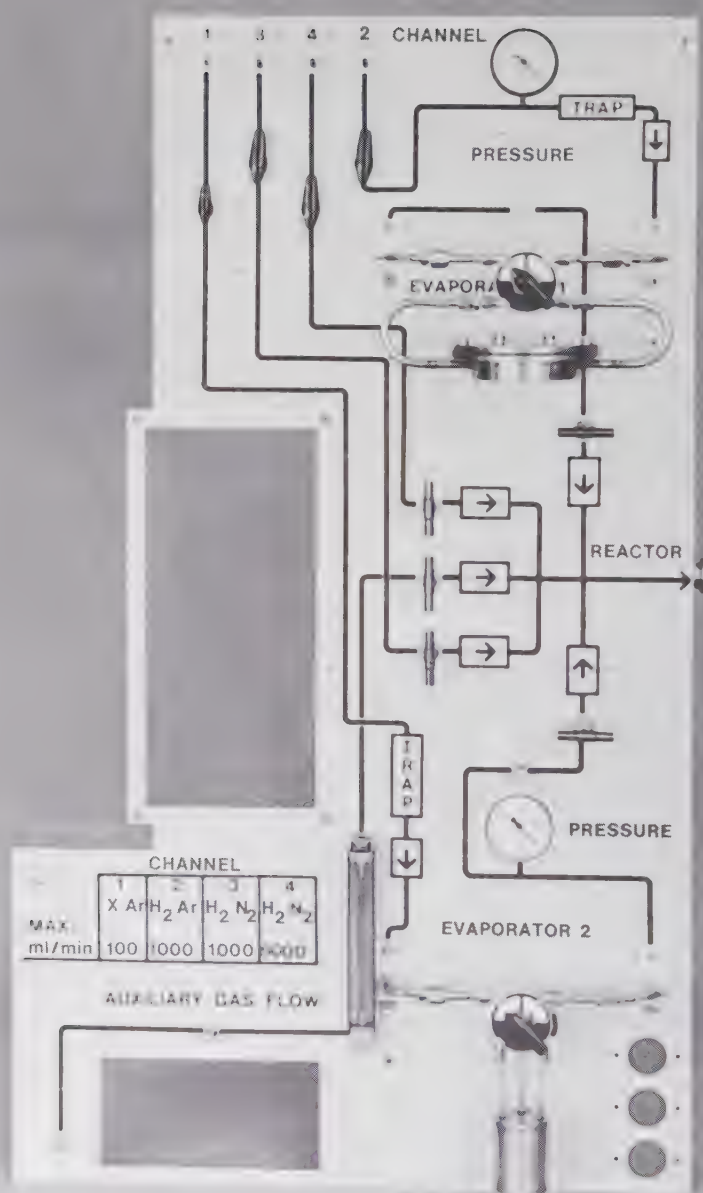


Bild 3- Frontansicht des Gasmischteils der CVD-Anlage mit integrierten

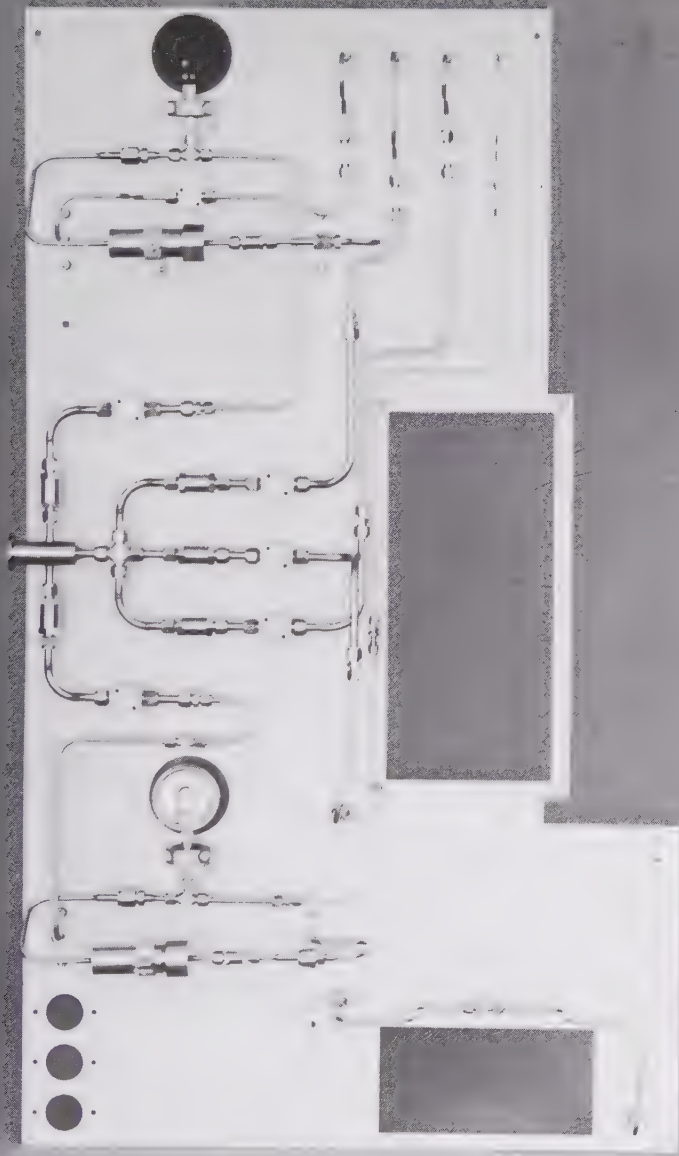


Abbildung 4: Rückansicht des Gasmischteils der CVD-Anlage

3.1.2 Verdampfer (Bild 5)

Der Verdampfer ist mit Schnellkupplungen in die Gasversorgung eingebaut und kann rasch ein- und ausgebaut werden. Der Chloridbehälter ist in einer Stellung des Vierwegehahns hermetisch nach außen abgeschlossen. Die ganze Komponente kann zum Füllen und Reinigen in eine Inertgaskammer transferiert werden. Das Leitungssystem, das den Verdampfer enthält, kann problemlos evakuiert werden.

Nach endgültiger Einstellung der Gasmengen, Verdampfer- und Rohrleitungstemperaturen wird durch einfache Betätigung des Vierwegehahns der Verdampfer zugeschaltet.

Im Chloridbehälter blubbert das Trägergas aus einer Ringdüse durch das flüssige Chlorid. Der Verdampfer taucht als Ganzes in ein Isopropanolbad, das auf $\pm 0,5$ Grad genau von 253 K bis 353 K (-20°C bis $+80^{\circ}\text{C}$) thermostatisiert werden kann.

3.1.3 Reaktor (Bild 6, 7) *2

Der Kaltwandreaktor – man unterscheidet bei CVD-Verfahren zwischen Kalt- und Heißwandreaktoren – ist ein vertikal angeordnetes Quarzrohr, in dem das Reaktionsgas von oben nach unten strömt. Reaktorkopf und -fuß sind doppelt mit Vitonquetschringen (4) gedichtet und bis 473 K (200°C) beheizbar. Durch diese Technik ist der Reaktor mit wenigen Handgriffen zu öffnen und erlaubt raschen Probenwechsel. Die zu beschichtende Probe (9) liegt auf einem Graphitsuszeptor (10), der induktiv durch Hochfrequenz beheizt wird. Die HF-Spule umgibt das Quarzrohr auf einer Länge von 70 mm. Unmittelbar unter der Probe befindet sich die Spitze eines Mantelthermoelements (Ni/CrNi) (12), womit die HF-Generatorleistung geregelt wird. Die Substratoberflächentemperatur wird mit einem Pyrometer bestimmt. Der Graphitsuszeptor steht auf einem Korundrohr (11), befestigt am Reaktorfuß. Am Reaktorfuß wird mit einer Baratonmeßzelle der Reaktionsdruck gemessen.

*2 Die Nummern im Text beziehen sich auf Angaben in Bild 7

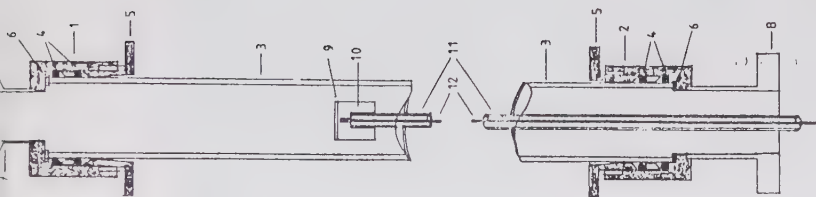


Bild 6: Schnitt durch CVD-Reaktor
Maßstab 1 : 4



Bild 7: Ansicht des Quarzglasreaktors der CVD-Anlage. Das Reaktionsgas strömt von oben nach unten über den induktiv beheizten Graphitsuszeptor.

3.1.4 Vakuumsystem (Bild 2)*³

Das Abgas wird aus dem Reaktorfuß über einen Partikelfilter (26) der Vakuumpumpe (28) (zweistufige Drehschieberpumpe Pfeiffer DUO 030A) zugeführt. Zwischen Filter und Pumpe befindet sich ein Hochvakuumfeindosierventil (27), mit dem die Saugleistung der Pumpe von 0 bis $10^6 \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ und damit der Reaktionsdruck eingestellt werden kann. Er resultiert aus der von der Gasversorgung zugeführten Gasmenge und der Saugleistung der Pumpe. Das Vakuumpumpenöl wird in einem Kreislauf, der einen Partikelfilter und einen chemischen Filter (Pfeiffer OFM 002, OFC 002) enthält, gereinigt.

*3 Die Nummern im Text beziehen sich auf Angaben in Bild 2

3.2 Auslagerungsapparaturen ("Aufkohlungsanlagen")

3.2.1 Kleine Auslagerungsapparatur für Kurzzeitversuche (Bild 8)

Für Kurzzeitauslagerungsversuche von kleinen Probekörpern ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) in wechselnden Atmosphären wurde eine kleine, einfach zu handhabende Apparatur gebaut (Bild 8). Sie besteht aus einem 1200 mm langen, beidseitig mit CF-Flanschen verschweißten Quarzrohr mit einem Durchmesser von 15 mm, das in zwei kleinen Widerstandsöfen liegt. Von der einen Seite wird über eine Edelstahlleitung direkt aus einer Vorratsflasche das gewünschte Gas (= nachgereinigter Wasserstoff, Methan-Wasserstoffgemisch oder PNP-Helium) zugeführt. Im ersten Ofen befindet sich eine Graphitgriesschüttung^{*4}, in der isothermen Zone des zweiten Ofens bis zu 6 kleine Probekörper. Am Ausgang verhindert ein spiralförmig gewickeltes 1000 mm langes Edelstahlrohr Rückdiffusion von Luft. Am Auspuff wird der Gasstrom mit einem Nadelventil geregelt und einem Schwebekörperdurchflußmesser gemessen. Der Gasstrom von $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ wurde nach Berechnungen von A. Schnaas (L78) für alle Versuche so gewählt, daß die Strömungsgeschwindigkeit über den Proben $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt. Dies soll gewährleisten, daß Korrosionsvorgänge nicht durch den Herantransport des Gases kontrolliert werden. Die Apparatur ist völlig verschweißt bzw. kupfergedichtet, was Eindringen auch kleinster Mengen Luft ausschließt (Leckrate $< 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$). Je nach Bedarf kann vor oder nach dem Reaktor eine Feuchtemeßzelle^{*5} in den Gasstrom eingebaut werden. Das Abgas kann einem Gaschromatograph zur Analyse zugeführt werden.

*4 Die Funktion der Graphitschüttung wird in Abschnitt 3.2.2.3 Seite 26 ausführlich beschrieben.

*5 Die Feuchtemeßzelle wird in Abschnitt 3.3 Seite 32 beschrieben.

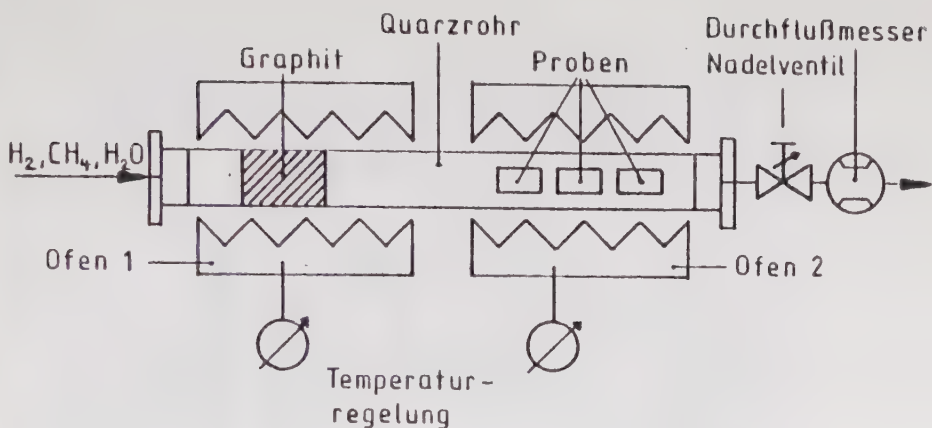


Bild 8: Schemazeichnung der kleinen Auslagerungsapparatur für Kurzzeitversuche. Das Reaktionsgas wird, bevor es die Proben erreicht, über heißem Graphit equilibriert.

3.2.2 Große Auslagerungsapparatur für Langzeitversuche (Bild 9, 10)

Samtliche Bauteile, Rohrleitungen u.a. sind aus Edelstahl gefertigt und vor Einbau speziell gereinigt. Das Leitungssystem und die Reaktoren sind soweit möglich nach dem WIG-Verfahren verschweißt. Die verwendeten Ventile (Fa. Nupro BG- und BK-Serie (modifiziert)) sind nach außen metallring- und faltenbalggedichtet. Das Verschraubungsprinzip (Fa. Cajon VCR-Typ) verwendet Weichkupferdichtringe, die zwischen polierten Dichtflächen ge-

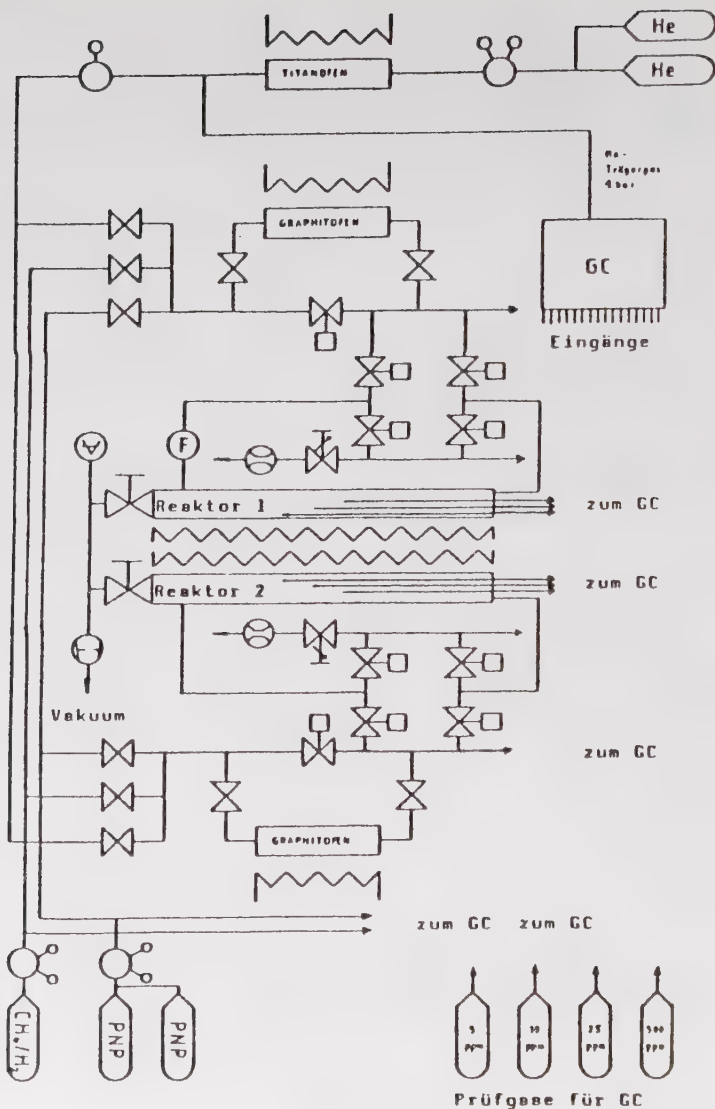


Bild 9: Schemazeichnung der großen Auslagerungsapparatur für Langzeitversuche. Die Gasstromrichtung in den Reaktoren kann periodisch durch kreuzweises Öffnen bzw. Schließen der Magnetventil-Viergruppen invertiert werden.

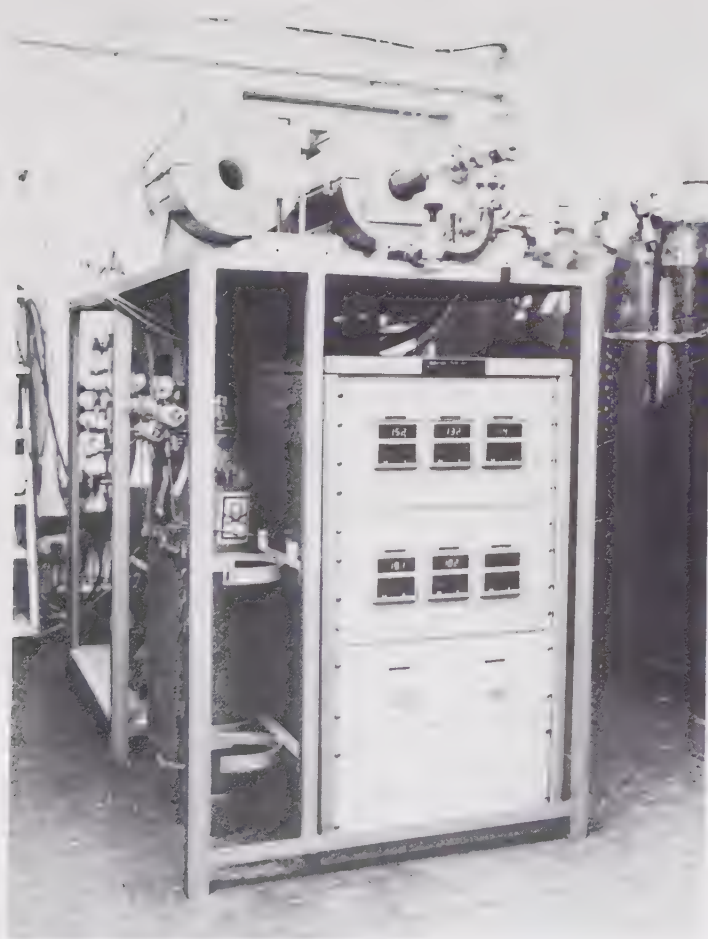


Bild 10: Gesamtansicht der großen Auslagerungsapparatur
für Langzeitversuche

quetscht werden. Die Dichtigkeit aller Bauteile ist mit $10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben. Die Reaktoren sind mit ultrahochvakuumdichten Conflatflanschen (CF-System) mit Kupferschneidringdichtungen verschlossen. Alle Teile der Apparatur sind bis mindestens 473 K (200°C) ausheizbar. Vor Inbetriebnahme wurde die Leckrate der Gesamtapparatur mit einem Helium-lecksuchgerät zu $< 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt.

3.2.2.1 Gasversorgung

Als Gasquelle dienen B50-Gasflaschen, gefüllt mit PNP-Helium, Reinst-Helium (99.9999%) bzw. CH_4/H_2 -Gemisch (1.5/98.5 Vol%). Es sind je zwei Flaschen hochdruckseitig zusammengefaßt. Dadurch stehen für einen Versuch bis zu 15 m^3 Dotiergas bzw. 20 m^3 Helium ohne Flaschenwechsel zur Verfügung. Die Gase werden über je einen zweistufigen, faltenbalggedichteten Druckminderer (Fa. Deutsche l'air liquide Typ DSL) auf gewünschten Druck entspannt.

3.2.2.2 Titangetterreaktor zur Heliumnachreinigung (Bild 11)

Trotz der hohen Reinheit des eingesetzten Helium enthält es herstellungsbedingt immer noch Verunreinigungen wie O_2 , H_2O , CO_2 , Kohlenwasserstoffe, N_2 und H_2 - zusammen weniger als 1 vpm -. Durch Überleiten des Heliums über heiße Titanoberfläche kann es durch dessen Getterwirkung nachgereinigt werden. Dabei werden die Elemente in der Reihenfolge Sauerstoff > Kohlenstoff > Stickstoff > Wasserstoff in Form stabiler Verbindungen an Titan gebunden. Das Helium wird in einem Rohr aus Inconel 617 über eine Schüttung aus frisch hergestellten Titandrehspänen geleitet (Bild 11). Das Rohr ist beidseitig mit Zu- und Ableitung verschweißt. In der Rohrmitte ist eine Temperaturmeßstelle vorgesehen. Der Titanreaktor befindet sich zusammen mit dem Graphitreaktor in einem 973 K (700°C) heißen Röhrenofen.

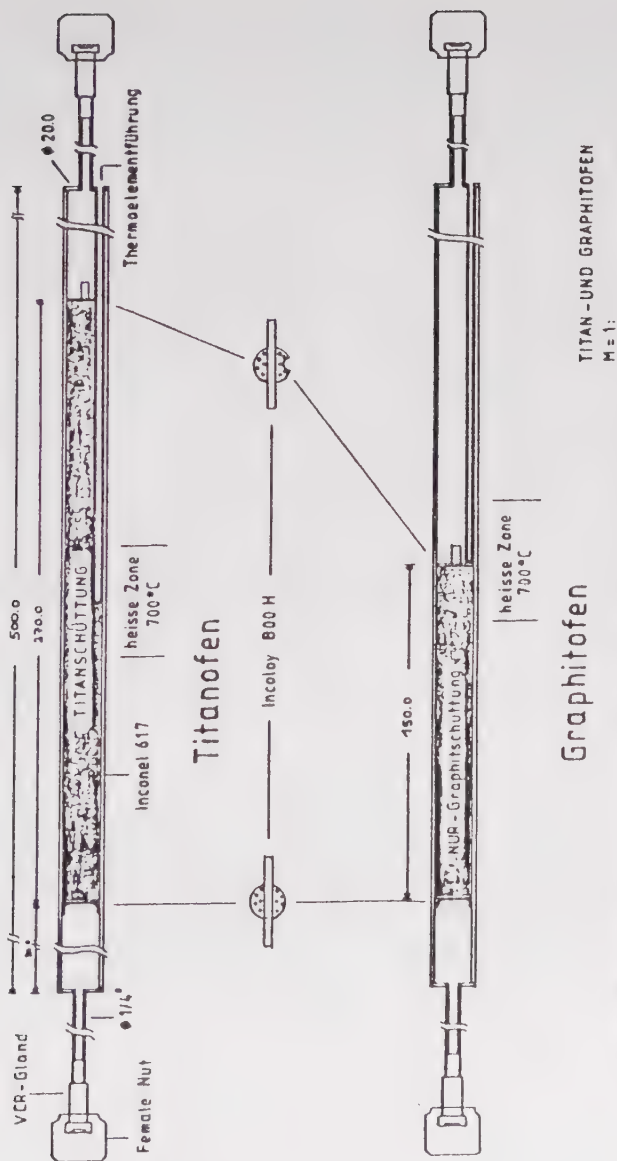


Bild 11: Gasreinigungsreaktoren der großen Auslagerungsapparatur:

Titanreaktor zur Nachreinigung von Reinsthelium. Im Graphitreaktor wird Flaschen-PNP-Helium von Restsauerstoff befreit.

3.2.2.3 Graphitgriesreaktor zur Nachreinigung von PNP-Helium oder Methan-Wasserstoffgemisch (Bild 11)

Der Graphitgriesreaktor hat die Aufgabe, Flaschengase von elementarem Sauerstoff O_2 , welcher in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze (< 0.1 vpm) herstellungsbedingt vorhanden ist, zu befreien. O_2 reagiert an der möglichst heißen Graphitoberfläche zu CO oder mit vorhandenem Wasserstoff zu H_2O . Dabei sollen jedoch die übrigen Gaskomponenten in ihrer Konzentration nicht verändert werden.

Für ein Gasgemisch der Zusammensetzung 1.5 Vol% CH_4 und 98.5 Vol% H_2 beträgt die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur bei 10^5 Pa 1204 K ($931^\circ C$)*⁶ mit Gleichung



$$\text{und} \quad \log k_p = \log(P_{CH_4} / P_{H_2}^2) = -1.81.$$

Nach ausreichend langer Ausheizzeit (~ 100 h) bei 1203 K ($930^\circ C$) werden keine Konzentrationsabweichungen von der nominalen Zusammensetzung gemessen. Die Taupunkttemperatur des Gases beträgt 199 K ($-74^\circ C$), was einer Feuchte von 1.5 vpm H_2O entspricht.

Die Reinigung von PNP-Helium ist schwieriger, da die Verunreinigungen nicht in thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen mit Graphit als Bodenkörper enthalten sind. Es wird daher die optimale Graphittemperatur experimentell bestimmt, indem man sie schrittweise erhöht und mit Gaschromatograph*⁷ und Feuchtemesser die Konzentrationsänderungen verfolgt. Als Temperatur wird die höchstmögliche gewählt, bei der die Konzentrationen gerade noch innerhalb der PNP-Spezifikationen liegen. Die Temperatur wurde auf 973 K ($700^\circ C$) einmal festgelegt. Die resultierenden Verunreinigungskonzentrationen können Tabelle 4 entnommen werden.

*⁶ Berechnet nach Daten aus Lit. (170).

*⁷ Der Gaschromatograph wird in Abschnitt 3.4 Seite 33 beschrieben.

Der Graphitreaktor (Bild 7) ist ähnlich wie der Titanreaktor aufgebaut. Die Graphitgriesschüttung (Korngröße 2-3 mm) besteht aus dreifach nachgereinigtem - sog. nuklearreinem - Graphit^{*8} und reicht bis in die heiße Zone des Ofens, wo sich eine Temperaturmeßstelle befindet. Das Gas verläßt die Graphitschüttung mit definierter Temperatur (973 K = 700°C). Vor dem Einsatz muß der Graphit vorzugsweise im Vakuum mindestens 150 h bei 1200 K ausgeheizt werden.

3.2.2.4 Gasverteiler (Bild 9, 12)

Jeder der beiden Auslagerungsreaktoren verfügt über ein eigenes Gasverteilungssystem. Es kann über Absperrventile mit einem der drei Gase (He, PNP-He oder CH_4/H_2 -Gemisch) versorgt werden. Das Gas kann wahlweise über einen Gasreinigungsreaktor oder über ein Bypassventil direkt in den Verteiler geleitet werden. Der Gasverteiler besteht aus einem System von vier Absperrventilen. Je nachdem wie die Ventile kreuzweise geöffnet oder geschlossen sind, wird das Gas der einen oder anderen Seite des Reaktors zugeführt, d.h. die Gasstromrichtung im Reaktor kann invertiert werden^{*9}. Am Auspuff wird die Gasmenge mit einem Nadelventil eingestellt und mit einem Schwebekörperdurchflußmesser gemessen.

In der Gaszuleitung, nach dem Gasreinigungsreaktor und am Auspuff, befinden sich Gasprobeentnahmestellen für den Gaschromatographen.

Die wichtigsten Ventile im Gasverteiler sind pneumatisch betrieben und drucklos geschlossen. Sie werden über Magnetventile mit Steuerluft geöffnet. Ein kleines Manometer an jedem Ventilknopf zeigt den Betriebszustand an. Bei Ausfall der Preßluft oder Stromausfall ist die Gaszufuhr zum Reaktor unterbrochen. Da die Magnetventile über bistabile Relais (= Permanent-speicher) geschaltet werden, bleibt auch über einen Stromausfall hinweg die Ventilstellung gespeichert. Der Gasverteiler kann von einem Prozeßrechner gesteuert werden^{*10}.

*8 Es handelt sich um das gleiche Material, aus dem auch die Graphitkugeln des Kugelhaufenreaktors gefertigt werden.

*9 Zu welchem Zweck der Gasstrom umgekehrt wird, ist in Abschnitt 3.2.2.5 Seite 29 beschrieben.

*10 Siehe Abschnitt "Prozeßsteuerung" im Anhang Seite

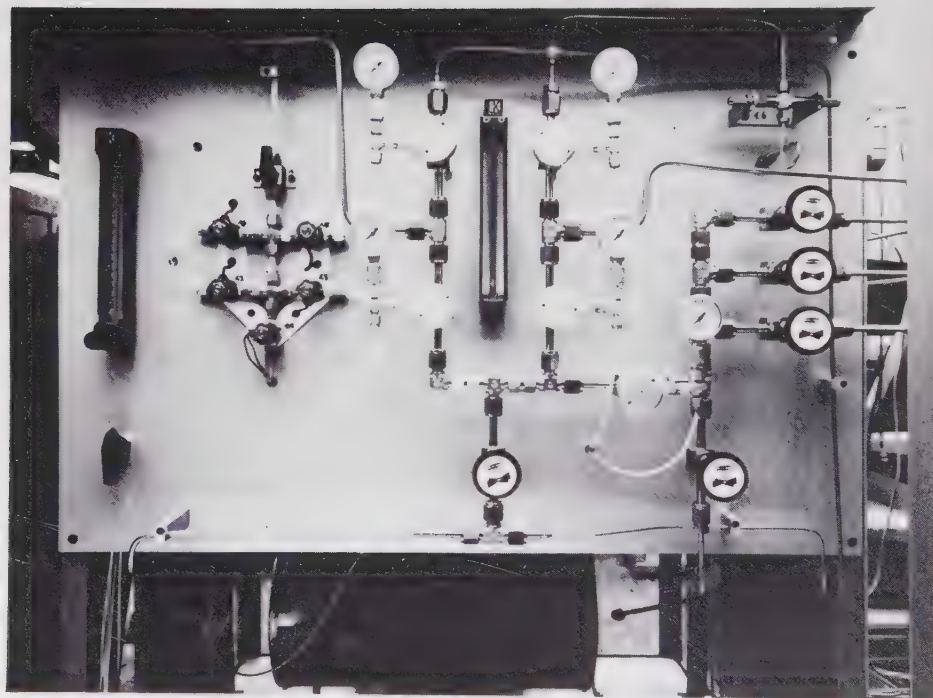


Bild 12: Ansicht des Gasverteilers der großen Auslagerungsapparatur. Durch kreuzweises Schließen bzw. Öffnen der vier pneumatisch betriebenen Ventile in der Bildmitte kann die Gasstromrichtung im Reaktor invertiert werden. Am unteren Bildrand ist der Gasreinigungsofen erkennbar.

3.2.2.5 Reaktor zur Auslagerung von Probekörpern

Die beiden Reaktoren sind horizontal in je einem aufklappbaren Dreizonen-widerstandsofen angeordnet und beidseitig an in x-, y- und z-Richtung verstellbaren Halterungen befestigt. Die Leistungszufuhr jeder Zone der Öfen wird mit Temperaturreglern (Eurotherm 147) und Thyristoren geregelt. Die Regler arbeiten mit einer der eingebrachten Masse angepaßten Zeitkonstante von 3 min. Die maximale Leistungsaufnahme eines Ofens beträgt 7 kW, die Maximaltemperatur an der Heizwicklung 1423 K (1150°C). Im Reaktor ist die isotherme Zone bei 1223 ± 1 K ($950^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) 30 cm lang.

Die Reaktoren bestehen aus 1200 mm langen Schleudergußrohren mit einer lichten Weite von 51 mm und einer Wandstärke von 7 mm. Konzentrisch sind 1000 mm lange Quarzrohre (50.8 mm AD x 2.5 mm) eingepaßt. Die Auskleidung der Reaktorinnenseite mit chemisch inertem Quarz verhindert Reaktionen der Auslagerungsgase mit der metallischen Reaktorwand, wie Blindversuche mit leerem Reaktor bestätigen. An den beiden Enden sind Edelstahlstutzen angeschweißt. An einer Seite kompensiert ein stabiler Faltenbalg die thermische Ausdehnung des Reaktors (15 mm von RT bis 1223 K (950°C)).

Die beiden Enden des Reaktors werden im weiteren analyseseitig und vakuumseitig genannt.

- analyseseitiges Reaktorende (Bild 13)

Der Reaktor ist kupfergedichtet mit einem CF50-Flansch abgeschlossen. Der Flansch enthält einen Gaseinlaß, 3 Thermoelement- und 3 Gasanalyse-durchführungen. Die Thermoelemente werden in dünnen abgeschmolzenen Quarzrohren an drei Punkte - an den Enden und in der Mitte der isothermen Zone - geführt. In gleicher Weise können an drei Punkten oberhalb der Probekörper über dünne Quarzrohre Gasproben für den Gaschromatograph entnommen werden. In der heißen Zone des Reaktors befinden sich außer den Probekörpern keine metallischen Teile.

- vakuumseitiges Reaktorende (Bild 14)

An einem kupfergedichteten CF50-Flansch kann der Reaktor zur Probenbeschickung in vollem Querschnitt geöffnet werden. Der Reaktor wird durch

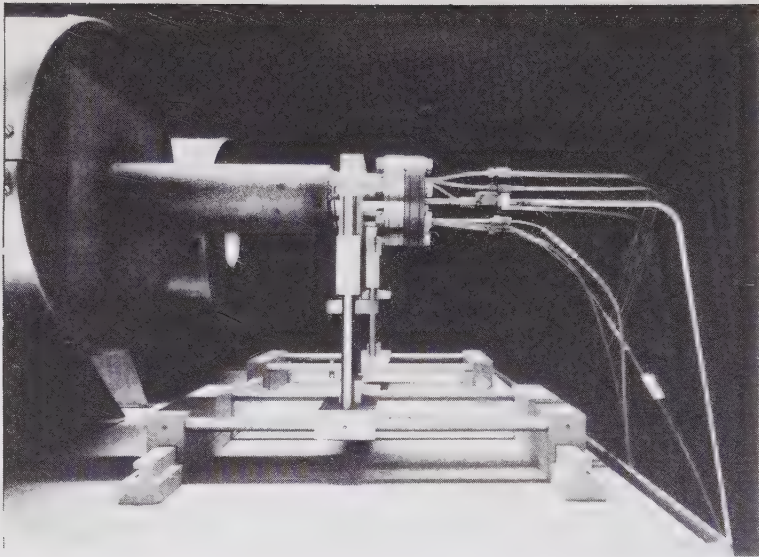


Bild 13: Seitenansicht des analyseseitigen Reaktorendes mit 7 Durchführungen

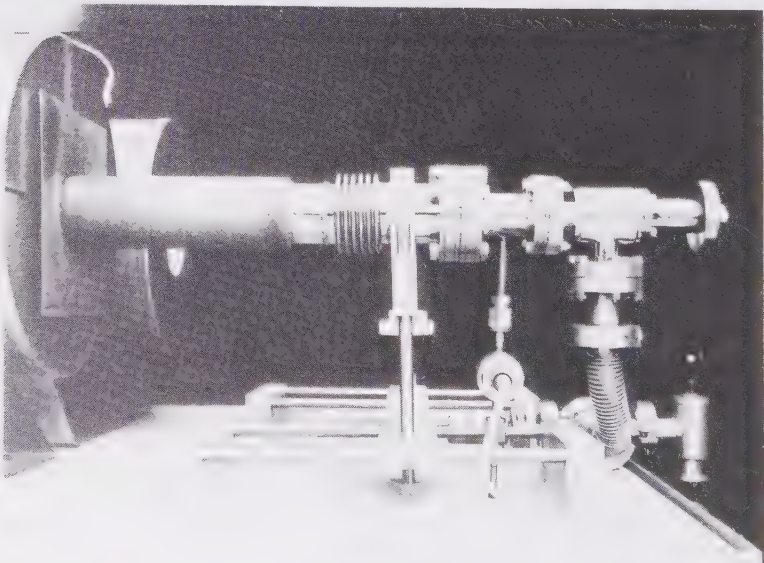


Bild 14: Seitenansicht des vakuumseitigen Reaktorendes mit 5 Durchführungen

den metallischen Ventilsitz eines Ultrahochvakuumventils (Granville Philips, Leckrate im Sitz $< 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$) nach außen abgeschlossen. In das Reduzierstück ist ein Gaseinleitungsrohr so eingeschweißt, daß dessen innere Öffnung zur Vermeidung eines Totvolumens bis zum Ventilsitz reicht. In das Gaseinleitungsrohr ist die Feuchtemeßzelle eingebaut. Über das UHV-Ventil kann der Reaktor, der Gasverteiler und die Gasversorgung vollständig evakuiert werden.

Die Möglichkeit, die ganze Anlage zu evakuieren, reduziert die Ausheizzeit und reduziert den Verbrauch an teuren Reinst- und Dotiergasen. Ein Ausheizen ist unbedingt erforderlich, um auf die geforderten niedrigen Feuchtwerte zu kommen. Wie aus der Beschreibung ersichtlich ist, wird Wasser dem Auslagerungsgas nicht zudotiert, da das aus den Flaschen kommende Gas Wasser in der für PNP-Helium geforderten Menge enthält.

Das Gesamtvolumen des Reaktors beträgt 2500 cm^3 , das der isothermen Zone ca. 400 cm^3 . Bei einem Gasdurchsatz von 60 bis $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ beträgt die Strömungsgeschwindigkeit 0.5 bis $1.0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Gasvorrat erlaubt Versuchsdauern von maximal 2000 bis 4000 h.

Die Möglichkeit, periodisch die Gasstromrichtung umzukehren, erhöht die Anzahl gleichbehandelter Proben um den Faktor 2. Wie aus eigenen Versuchen und der Literatur (L14, L66, L4) bekannt ist, erfährt das Dotiergas beim Überstreichen der Proben durch Reaktion mit diesen Abreicherungen, so daß die Korrosionserscheinungen der letzten Proben anders ausfallen als in der eigentlich spezifizierten Atmosphäre.

3.3 Feuchtemeßzelle

Die UHV-dichte Meßzelle nimmt den Feuchtefühler Hygrolog WMY der Fa. Endress und Hauser auf. Als Meßgröße dient die Dielektrizitätskonstante einer dünnen mit Gold metallisierten Al_2O_3 -Schicht auf der Stirnfläche eines Aluminiumzylinders. Diese ändert sich empfindlich mit der Feuchte des umgebenden Mediums. Der Fühler ist elektronisch kalibriert. Die Feuchte wird als Taupunkttemperatur digital angezeigt bzw. durch ein Analogsignal zur Meßwert-erfassung ausgegeben. Tabelle 5 kann im interessierenden Taupunkttemperaturbereich die entsprechende Feuchte entnommen werden. Der Meßbereich des Geräts reicht von $+ 20^\circ\text{C}$ bis $- 80^\circ\text{C}$. Im Bereich von $- 70^\circ\text{C}$ bis $- 80^\circ\text{C}$ dauert die Gleichgewichtseinstellung etwa 1 h.

Der Einbauort der Feuchtemeßzelle erlaubt je nach Gasstromrichtung Messung des Wassergehalts vor und nach Reaktion mit den Probekörpern.

Fehlerbetrachtung zur Feuchtemessung

Im interessierenden Taupunkttemperaturbereich von $- 70^\circ\text{C}$ bis $- 80^\circ\text{C}$ kann entsprechend der Ablesegenauigkeit von 1°C die Feuchte in Schritten von 0.1 bis 0.3 vpm bestimmt werden. Nach einer persönlichen Mitteilung von R. Engel (Fa. HRB, KFA Jülich), der sich intensiv mit Kalibrierung von Feuchtemessern bei niedrigsten Taupunkttemperaturen beschäftigt, müßten Feuchtefühler regelmäßig neu kalibriert werden, da sich die Fühlercharakteristiken aus nicht verstandenen Gründen zeitlich ändern. Dabei liegen die möglichen Abweichungen im interessierenden Bereich bei ± 0.5 vpm.

Tabelle 5: Taupunkttemperatur und entsprechende Feuchte						
Taupunkt in $^\circ\text{C}$	-70	-72	-74	-76	-78	-80
Feuchte in vpm	2,6	1,9	1,4	1,0	0,75	0,5

3.4 Gasanalyse mit Gaschromatograph (Bild 15, 16, 17)

Zur Messung der Gaszusammensetzung an verschiedenen Stellen der Auslagerungsapparatur wird ein Gaschromatograph der Fa. Deutsche l'air liquide eingesetzt. Diese Gerätekonfiguration ist speziell für Gasanalytik von PNP- und ähnlichen Gasen entwickelt.

3.4.1 Meßprinzip

Ein definiertes Volumen des zu analysierenden Gases wird von einem zeitlich konstanten Heliumträgergasstrom in die Chromatographiesäule gespült. Diese besteht aus einem thermostatisierten Metallrohr, gefüllt mit einem adsorbierenden Pulver. Die verschiedenen Gaskomponenten werden entsprechend einem Verteilungsgleichgewicht Gasphase/Adsorbat an der Pulveroberfläche im Trägergasstrom zurückgehalten. Durch nachfolgendes Trägergas werden die Gaskomponenten wieder aus der Säule herausgespült, da die Gasteilchen aufgrund des gestörten Verteilungsgleichgewichts von der Adsorberoberfläche wieder desorbieren. Die verschiedenen Gasspezies werden unterschiedlich stark an die Säule gebunden und desorbieren unterschiedlich schnell. Es findet im Trägergasstrom eine zeitliche Auftrennung der einzelnen Gasspezies statt.

Anschließend an die Säule wird mit einem geeigneten Detektor das Vorhandensein von anderen Gasen im Trägergas nachgewiesen. Das Zeitintegral des Detektorsignals ist ein Maß für die Menge der nachgewiesenen Gasart.

Man nennt die Zeit von der Gasinjektion bis zum Nachweis einer Spezies die Retentionszeit. Sie ist charakteristisch für jede Gasart. Die Auflösung zweier in ihrer Retentionszeit ähnlicher Gasspezies hängt ab vom Säulenmaterial, der Säulentemperatur, dem Trägergasdruck, dem Probenvolumen und der Retentionszeit selbst.

Die Nachweisempfindlichkeit einer Gasspezies hängt ab vom Probenvolumen, von den Eigenschaften und der Art des Detektors, von den Konzentrationen anderer Gaskomponenten, von der "Sauberkeit" der Säulen und von der Reinheit des Trägergases.



Bild 15: Gaschromatograph
Steuerelektronik und Detektoreinschub

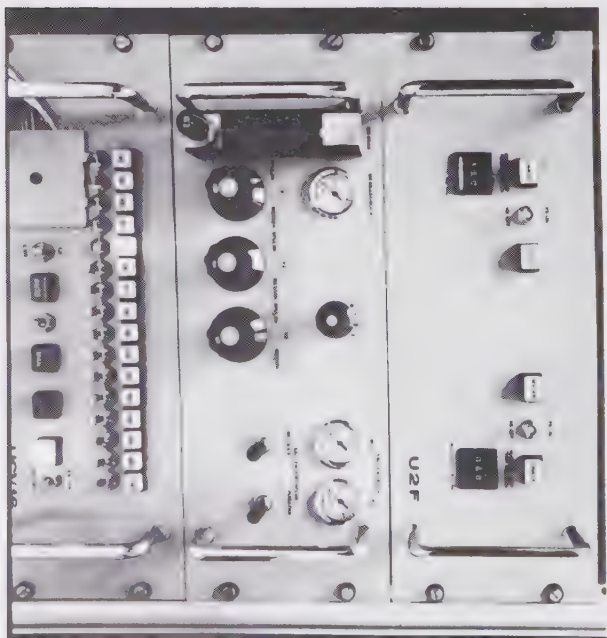


Bild 16: Gaschromatograph
16-Kanal-Probenwechsler,
Probenschleifen- und Säuleneinschub

Durch Vergleichsmessung von Gasgemischen bekannter Zusammensetzung ist Gaschromatographie ein hervorragendes Werkzeug zur quantitativen Bestimmung komplizierter Gasgemische.

3.4.2 Eichgase

In die Anlage sind vier B10-Prüfgasflaschen integriert. Sie sind gefüllt mit Helium, das nominal mit je 5, 10, 20, 25 vpm H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO dotiert ist. Die Eichgase werden mit einem Analysezertifikat des Herstellers geliefert und dienen der Kalibrierung des GC zur quantitativen Analyse.

3.4.3 16-Kanal-Probenwechsler (Bild 16)

Über dünne Edelstahlleitungen können an verschiedenen Stellen der Auslageungsapparatur Gasproben entnommen werden. Dies wird über ein vom Prozeßrechner ansteuerbares 16-fach-Ventil bewerkstelligt.

Die Eingänge sind wie folgt belegt:

- 2 Meßstellen in den Gaszufuhrleitungen
- 2 Meßstellen nach den Gasreinigungsreaktoren
- je 3 Meßstellen im Reaktor oberhalb der Proben
- 2 Meßstellen am Auspuff des Gasverteilers
- 4 Dotiergase

3.4.4 Probenschleifen

Das zu analysierende Gas strömt durch Probenschleifen mit definiertem Volumen (15.0, 2.5 oder 0.5 cm^3). Zur Analyse von PNP-Gas wird wegen der geringen Konzentrationen die größte Probenschleife benutzt. Nach einer Spulzeit

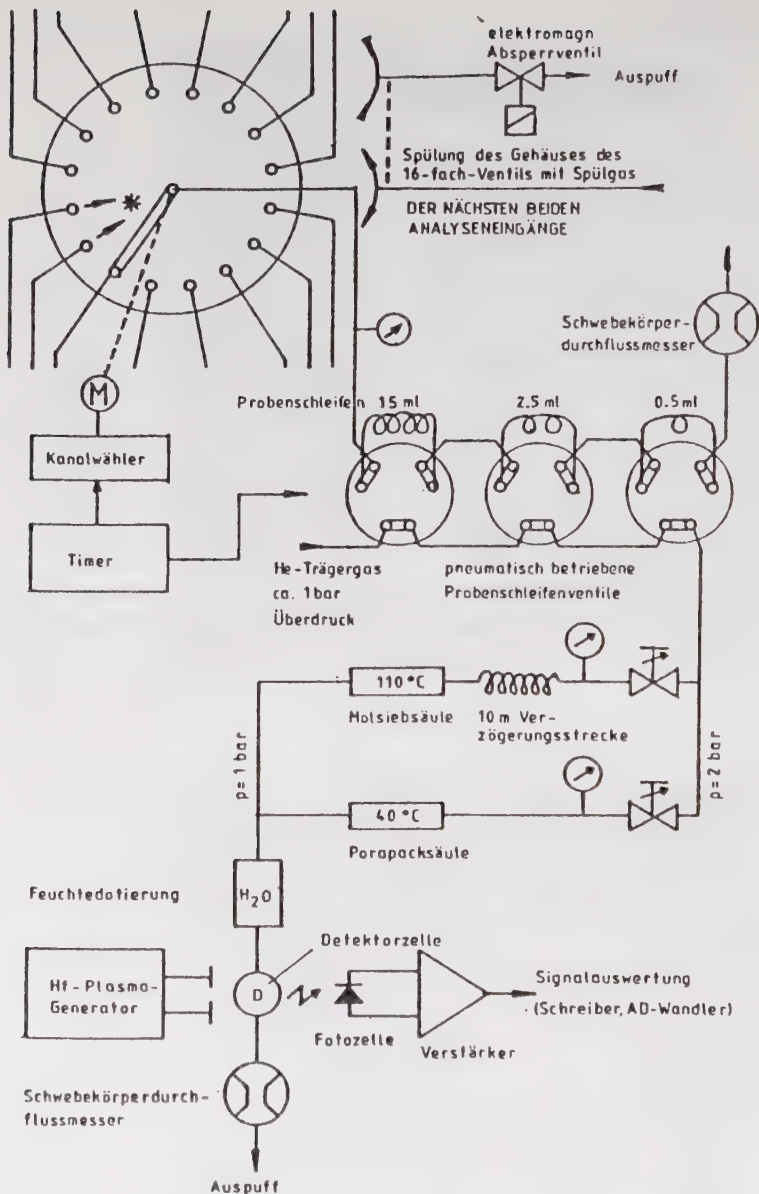


Bild 17: Schemazeichnung des Gaschromatographen für Analyse von PNP-Helium.

schaltet der Taktgeber das Sechsfachventil und die Gasprobe wird durch das Trägergas aus der Schleife transportiert. Über eine Verzweigung und zwei Nadelventile wird die Probe in zwei Teilströme geteilt. Die Drücke in den beiden Leitungen sind proportional den Teilgasströmen und gleichzeitig die Säulendrucke. Ein Strang führt das Trägergas und einen Teil der Gasprobe über eine 10 m lange Verzögerungsstrecke der Molekularsiebsäule zu. Der andere Strang führt direkt zur Porapaksäule.

3.4.5 Säulen

Die Porapaksäule trennt CO_2 von den übrigen Gasspezies. Sie ist auf 313 K (40°C) thermostatisiert.

Die Molsiebsäule ist auf 383 K (110°C) thermostatisiert. Die Retentionszeiten der zu untersuchenden Gasarten auf Molekularsieb sind wie folgt steigend geordnet



Die Retentionszeit von CO_2 ist zu hoch. CO_2 wird daher parallel auf der Porapaksäule abgetrennt. H_2O bleibt praktisch quantitativ auf der Molsiebsäule und kann mit GC nicht nachgewiesen werden.

Hinter den Säulen werden die beiden aufgetrennten Gasproben wieder zusammengeführt. Da die Molsiebprobe vor Auftrennung eine Verzögerungsstrecke durchläuft, kommen die Porapakfraktion und Molsiebfraktion zeitlich nacheinander zum Detektor.

3.4.6 Detektor

Der Detektor ist eine mit einem Quarzfenster versehene Zelle, in der durch Anlegen einer extrem stabilisierten Hochfrequenz ein Heliumplasma erzeugt wird. Eine Photozelle am Quarzfenster mißt die Helligkeit des Plasmas. Gelangen kleine Mengen anderer Gasarten in den Detektor, ändert sich die Helligkeit des Plasmas, und zwar umso stärker, je höher die Konzentration der Gasspezies ist. Das Photozellensignal wird verstärkt und mit Schreiber oder Meß-

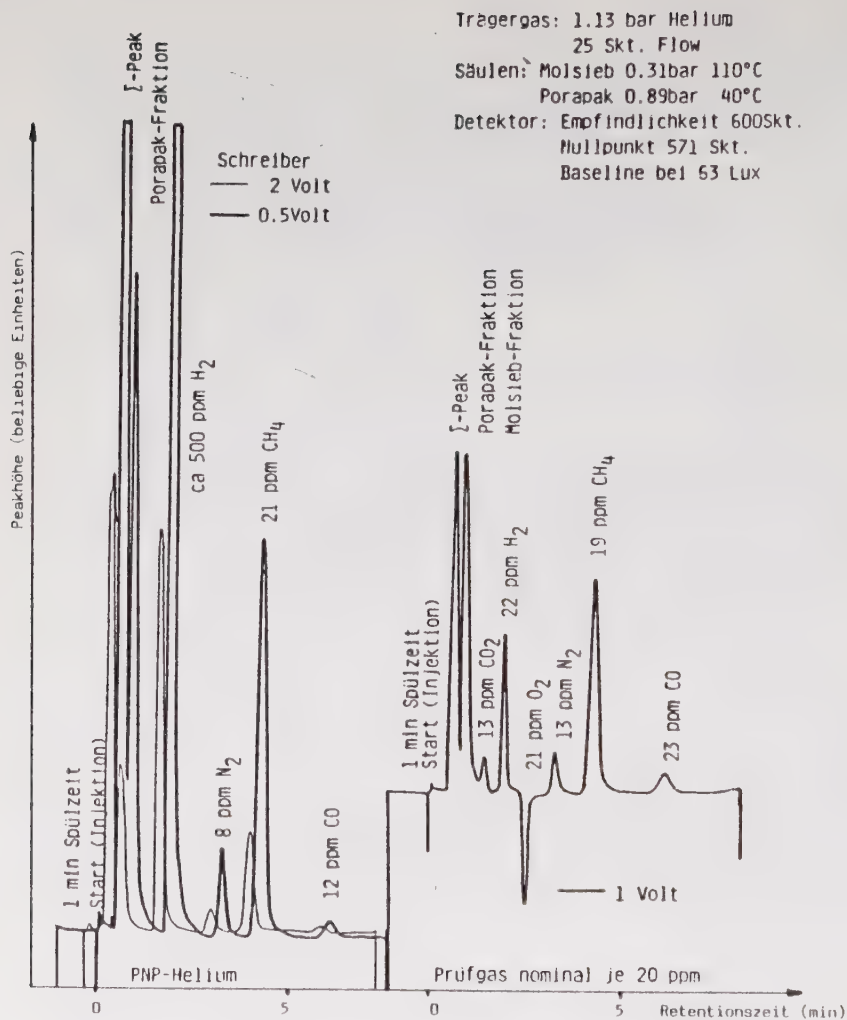


Bild 18: Typische Chromatogramme; links PNP-Helium, rechts Prüfgas zur Aufnahme von Eichkurven

wernerfassung registriert. Bild 18 zeigt typische Chromatogramme von PNP-Gas und Eichgas. Die Peakflächen sind ein Maß für die Konzentration der einzelnen Gasspezies.

3.4.7 Meßwernerfassung und Prozeßsteuerung (Bild 19)

Die Meßwernerfassung und Prozeßsteuerung mit Rechner ist im Anhang Seite 140 ausführlich beschrieben.

3.4.8 Fehlerbetrachtung bei der Gasanalyse und Auswertung von Chromatogrammen

Peakhöhenauswertung ist streng genommen nur bei ideal aufgelösten und einer Gaußverteilung folgender Peaks zulässig (Peakfläche = Peakhöhe x Halbwertsbreite). Da beide Voraussetzungen nicht erfüllt sind (siehe Bild 18), ist die Methode der numerischen Peakflächenauswertung mit Rechner anzuwenden. Vor der Integration wird eine lineare oder besser eine dem Polynom $U = a + b \cdot t + c \cdot t^2$ folgende Untergrundsubtraktion vorgenommen. Die Koeffizienten a, b und c werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate rechts und links des zu integrierenden Peaks bestimmt.

Die tatsächlichen Peakflächen können so mit einem geschätzten Fehler von maximal : 5% beim CO_2 -Peak berechnet werden. Die größere Unsicherheit jedoch ergibt sich bei Erstellung der Eichkurven mit nur 4 Eichgasgemischen. Die Fehler bei der Konzentrationsmessung der einzelnen Gasspezies in PNP-Helium werden wie folgt geschätzt: H_2 3%, N_2 3%, CH_4 3%, CO 5%.

Die O_2 - und CO_2 -Gehalte liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

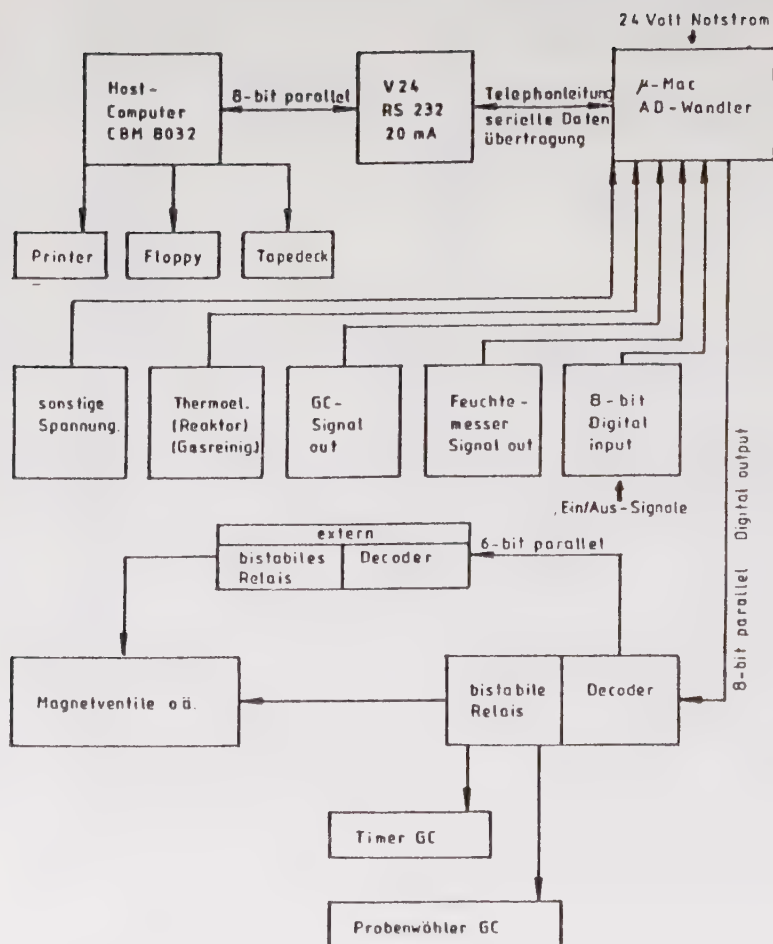


Bild 19: Schema der Meßwerterfassung mit Rechner CBM 8032 und µmac 4000 Analog-Digitalwandler

3.5 Untersuchungsmethoden

3.5.1 Gewichts Differenz

Die Massenzu- oder -abnahme Δm einer Probe bei Beschichtungs- oder Auslagerungsversuchen wird durch Wägung der Proben unmittelbar vor und nach dem Versuch mit einer Präzisionsmikrowaage (Fa. Mettler) bestimmt. Der experimentell bestimmte Wägefehler ist $< 2 \cdot 10^{-4}$ g.

3.5.2 Röntgenbeugungsanalyse

Zur Phasenanalyse von Oberflächenschichten wird ein Zweikreisdiffraktometer der Fa. Stoe verwendet, das die zerstörungsfreie Analyse auch von größeren Probekörpern ermöglicht. Auf die zu untersuchende Oberfläche wird eine dünne Goldpulverschicht aufgebracht. Es wird nicht monochromatisierte $\text{CuK}\alpha$ - oder $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Informationstiefe bei der Röntgenbeugungsanalyse von OF-Schichten ist materialabhängig und liegt im Mittel bei 5 μm .

Die Interferenzlinien der Probe werden gegen die nächstliegenden Goldeichlinien vermessen. Die Peakpositionen werden optisch in den $\text{K}\alpha_1$ -Anteil des Beugungsreflexes gelegt, falls die $\text{K}\alpha_1$ - und $\text{K}\alpha_2$ -Anteile bei kleineren 2θ -Werten nicht aufgelöst sind.

Pulverförmige Isolate, die bei elektrolytischen Tiefätzungen^{*11} erhalten werden, werden in fokussierender asymmetrischer Guinierdurchstrahltechnik mit monochromatisierter $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung gegen Gold als interner Standard vermessen.

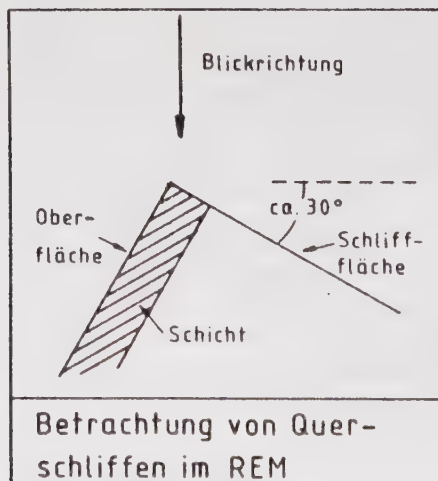
Im Anhang (S.138) wird das Auswerteverfahren mit Gitterparameterverfeinerungsprogramm ausführlich beschrieben. Wie in Lit. (L67) ausführlich gezeigt wird, liegt der Fehler bei der Gitterparameterbestimmung mit oben beschriebenen Techniken in der Regel zwischen 0.1% und 0.02%.

*11 Die Technik des elektrolytischen Tiefätzens ist im Anhang Seite 137 ausführlich beschrieben.

3.5.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Oberflächenmorphologie, Schichtaufbau und Gefüge von Proben werden mit einem Rasterelektronenmikroskop Camscan der Fa. Kontron sichtbar gemacht. Wegen der wesentlich höheren Auflösung wird die Methode der Lichtmikroskopie vorgezogen. Die Probenpräparation und Schliffherstellung sind im Anhang S. ausführlich beschrieben.

Die Querschliffe der Proben werden im Rasterelektronenmikroskop unter einem Winkel von ca. 30 Grad zur Normalen betrachtet, so daß nicht nur der Schichtquerschnitt und das darunterliegende Legierungsgefüge sondern auch die Schichtoberfläche sichtbar ist (siehe Skizze).



3.5.4 Energiedispersive Röntgenanalyse EDA

Das benutzte Rasterelektronenmikroskop verfügt über einen Zusatz zur energiedispersiven Analyse (Fa. Link, UK), der bei Elektronenbeschuss der Probe durch Anregung der Atome entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung. Üblicherweise wird mit einer Elektronenstrahlenergie von 25 keV gearbeitet, die ausreicht im Energiebereich von 0 - 10 keV Übergänge anzu-

regen. Die EDA gibt qualitativ und halbquantitativ Aufschluß über die Zusammensetzung des durch den Elektronenstrahl angeregten Probevolumens. Die laterale Auflösung zur Unterscheidung zweier Punkte in ihrer Zusammensetzung liegt bei 2 - 3 μm . Detektorbedingt werden alle Elemente des Periodensystems oberhalb Natrium erfaßt. H. Hantsche (L72) beschreibt in einem Übersichtsartikel die Analysemethode und ihre Anwendung in der Metallurgie ausführlich.

3.5.5 Elektronenstrahl-Mikroanalysator (EMA, Mikrosonde)

Es wird ein Gerät der Fa. Jeol JXA-3A verwendet. Im Prinzip unterscheidet sich die Methode nur wenig von der des Rasterelektronenmikroskops mit EDA-Zusatz. Die geometrischen Verhältnisse sind jedoch strenger definiert, was bei Anwendung geeigneter Korrekturrechnungen quantitative Analyse des angeregten Probevolumens ermöglicht. Es werden nur polierte, nichtgeätzte und nichtmetallisierte Querschliffe orthogonal zum anregenden Elektronenstrahl untersucht. Die laterale Auflösung ist bei einer anregenden Primärenergie von 25 keV $\cdot$ 1,5 μm . Es können qualitativ alle Elemente des Periodensystems ab Bor, quantitativ ab Natrium analysiert werden. Die Sonde verfügt über zwei wellenlängendispersive Analysatoren (gekrümmte Einkristalle, an denen nach der Bragg-Beziehung die Röntgenstrahlen winkelabhängig auf den Eintrittsspalt eines Proportionalzählrohrs fokussiert werden). H. Malissa gibt in seinem Handbuch der mikroanalytischen Methoden Band IV (L73) eine ausführliche Beschreibung der Methode und quantitativen Auswertung mit Korrekturmethode.

3.5.6 Augerelektronenspektroskopie AES

Scanning-Auger-Mikroanalyse SAM

Auger-Tiefenprofilanalyse

Für Augeranalysen stehen Geräte der Fa. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division Models 550, 560, 595, 600 zur Verfügung, wobei es sich bei den letzten beiden Geräten um hochauflösende Scanning-Augermikroskope mit lateraler Augerauflösung $\sim$ 0,1 μm handelt. Die Methode der Augerspektroskopie ist oberflächenempfindlich. Die Informationstiefe ist im Mittel

kleiner als 5 nm. Es können alle Elemente des Periodensystems ab Beryllium, besonders empfindlich die der 2. Periode, qualitativ wie halbquantitativ analysiert werden. Zur Vertiefung sei auf grundlegende Artikel von MacDonald (L74) und Hantsche (L75) verwiesen. In Kombination mit Ionenstrahlätzung (Sputtern) der Probe können sogenannte Augertiefenprofile zur Analyse des Aufbaus dünner Schichten ($< 2 \mu\text{m}$) aufgenommen werden. Gegen Sputterzeit, die in eine Sputtertiefe umgerechnet werden kann, sind die Augerlinienintensitäten bzw. über Empfindlichkeitsfaktoren (L76) in Atom% umgerechnet, die Konzentrationen (halbquantitativ) der am Schichtaufbau beteiligten Elemente aufgetragen. Hofmann (L77) beschreibt ausführlich alle bei der quantitativen Tiefenprofilanalyse auftretenden Probleme und Einschränkungen.

4 Experimentelles

4.1 Legierungen als Substratmaterialien für Beschichtungsversuche

Inconel 617 ist neben Incoloy 800 H und Hastelloy X ein der aus der Palette der kommerziellen Legierungen ausgewählter Werkstoff für die Wärmetauscher der PNP. Zu Beginn der Untersuchungen war Probenmaterial dieser Legierung nicht erhältlich. So wurde auf die in der chemischen Zusammensetzung ähnlichen Legierung Inconel 625 ausgewichen. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der für Beschichtungsversuche verwendeten Legierungen. Für grundlegende Beschichtungsversuche wird technisch reines Nickelblech (Reinheit 99 Massen%) als Substratmaterial verwendet.

4.2 CVD-Versuche

Zur Untersuchung des Ni_3Ti -Schichtwachstums auf Nickel wurden folgende Abscheideparameter gewählt:

Abscheidetemperaturen T	1093 K, 1273 K
Gesamtgasfluß j	$200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Abscheidedruck p	$1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Gasphasenzusammensetzung	$x_{\text{TiCl}_4} = 0.01, \quad x_{\text{H}_2} = 0.99$
Abscheidedauer t	$5 < t < 60 \text{ min}$

Zum Vergleich der Ni_3Ti -Wachstumskinetik auf Nickel und Inconel 617 bzw. Inconel 625 und zur Untersuchung der Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck waren die Abscheideparameter:

Abscheidetemperatur T	1273 K
Gesamtgasfluß j	$400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Abscheidedruck p	$1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Gasphasenzusammensetzung	$x_{\text{TiCl}_4} = 0.01, \quad x_{\text{H}_2} = 0.99$ $x_{\text{TiCl}_4} = 0.01, \quad x_{\text{H}_2} = 0.27 \text{ (Rest Ar)}$
Abscheidedauer t	$5 < t < 120 \text{ min}$

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der für Beschichtungsversuche verwendeten Legierungen und ihre Herstellungsform (Angaben in Massen%, kleine Zahlen Atome%)

Legierung	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	andere	Herstellungsform
Inconel alloy 625	61.1	22.0	--	9.0	--	4.0	0.20	0.20	3.0	0.15	0.30	0.05	--	Blech, Stange
	61.8	25.1	--	5.6	--	2.6	0.44	0.25	3.2	0.16	0.64	0.25	--	
Inconel alloy 617*	56.7	20.9	12.0	8.8	--	--	1.14	0.30	0.24	0.01	0.13	0.06	--	Stange
	56.0	23.3	11.8	5.3	--	--	2.45	0.37	0.25	0.01	0.27	0.29	--	
Hastelloy alloy X	47.3	22.0	1.5	9.0	0.6	--	--	--	18.5	0.50	0.50	0.10	--	Blech
	46.9	24.6	1.5	5.5	0.2	--	--	--	19.3	0.53	1.04	0.48	--	
IN 100	60.0	10.0	15.0	3.0	--	--	5.5	4.7	--	--	--	0.18	1.0 V, B, Zr	Guß
	55.6	10.5	13.9	1.7	--	--	11.1	5.3	--	--	--	0.83	1.0 V	
Incoloy alloy 800 H	32.0	20.0	--	--	--	--	0.40	0.40	46.0	0.5	0.6	0.10	--	Blech
	30.0	21.0	--	--	--	--	0.82	0.46	45.4	0.5	1.2	0.46	--	
Incoloy alloy 802	32.5	21.0	--	--	--	--	0.60	0.75	43.7	0.75	0.40	0.35	--	Blech
	30.2	22.0	--	--	--	--	1.21	0.86	42.7	0.75	0.77	1.57	--	
V2A	8.0	18.0	--	--	--	--	--	--	71.0	< 2	< 1	0.12	--	Blech
	7.4	18.9	--	--	--	--	--	--	69.3	< 2	< 2	0.54	--	

* Von dem verwendeten Inc 617-Material liegt eine chemische Analyse der Schmelze vor.
Die Angaben der anderen Legierungen sind Nominalzusammensetzungen.

Zur Untersuchung des Einflusses des TiCl_4 -Gehalts der Gasphase auf die Bildungsgeschwindigkeit von Ni_3Ti auf Inconel 625 waren die Abscheidparameter:

Abscheidetemperatur T	1273 K
Gesamtgasfluß j	$350 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Abscheidedruck p	$1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Gasphasenzusammensetzung	$x_{\text{TiCl}_4} = 0.01, x_{\text{H}_2} = 0.79 \text{ (Rest Ar)}$ $x_{\text{TiCl}_4} = 0.001, x_{\text{H}_2} = 0.80 \text{ (Rest Ar)}$
Abscheidetemperatur t	$5 < t < 60 \text{ min}$

Für Auslagerungsversuche unter PNP-Bedingungen war eine größere Anzahl möglichst gleichförmig beschichteter Proben erforderlich. Dazu wurden 100 Stück Inconel 625-Proben ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ mit Bohrung) in einer großtechnischen CVD-Anlage (Fa. Bernex bei MAN Neue Technologie) im Auftrag in einer Charge mit $5 - 7 \mu\text{m Ni}_3\text{Ti}$ beschichtet.

Die Abscheidparameter wurden entsprechend den aus eigenen Versuchen gewonnenen Erkenntnissen gewählt:

Abscheidetemperatur T	1173 K
Abscheidedruck p	$9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$
Gesamtfluß j	$6.0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$
Gasphasenzusammensetzung	$x_{\text{TiCl}_4} = 0.01, x_{\text{H}_2} = 0.99$
Abscheidedauer t	1 h

Zur vergleichenden Untersuchung des Schichtwachstums auf verschiedenen Legierungen als Substratmaterial mit unterschiedlichem Nickelgehalt wurden je 10 Probekörper aus IN 100, Inconel 617, Hastelloy X, Incoloy 800 H, Incoloy 802 und V2A in der gleichen Charge, also unter einheitlichen Bedingungen mitbeschichtet.

4.3 Auslagerungsversuche

4.3.1 Auslagerung in Reinstwasserstoff

Zur Untersuchung der in-situ-Umwandlung von Ni_3Ti -Schichten in Ti_2O_3 -Schichten und zur Bestätigung deren aus thermodynamischen Berechnungen vorausgesagten Stabilität gegenüber Reduktion wurden mit Ni_3Ti beschichtete Inconel-625-Proben in Wasserstoffatmosphäre ($p_{\text{H}_2} = 10^5 \text{ Pa}$) bei 1173 K (900°C) 50 h, 100 h und 200 h lang ausgelagert. Die Versuche wurden in der kleinen Auslagerungsapparatur durchgeführt. Der Wasserstoff (99.9999%) wird, bevor er mit den Proben in Berührung kommt, über 948 K (675°C) heißem Graphit equilibriert. Dabei reagiert Restsauerstoff aus der Wasserstoffflasche zu H_2O . Der Wasserdampfpartialdruck schwankte während der Versuchsdauer zwischen 0.3 Pa und 0.6 Pa. Mit Gaschromatographie konnten keine anderen Gasspezies, insbesondere Methan, nachgewiesen werden, d.h. ihr Gehalt liegt unter 10^{-2} Pa .

4.3.2 Auslagerung in Wasserstoff/Methan-Gemisch

In der gleichen Apparatur wurden die Versuche zum Verhalten von Ni_3Ti -Schichten auf Inconel 625 bei 1223 K (950°C) in extrem aufkohlender Atmosphäre mit sehr niedrigem Sauerstoffpotential durchgeführt. Das Flaschengas mit der Zusammensetzung 98.5 Vol% H_2 , 1.5 Vol% CH_4 wird über 1203 K (930°C) heißem Graphit von Sauerstoff befreit. Die Graphittemperatur ist so gewählt, daß das Wasserstoff/Methan-Verhältnis unbeeinflusst bleibt. Die Feuchte des Gases während der Auslagerungsversuche liegt zwischen 0.15 und 0.35 Pa. Es wurden allseitig mit $7 \mu\text{m}$ Ni_3Ti beschichtete Inconel-625-Proben der Abmessungen $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ und zum Vergleich ebensolche unbeschichtete Proben 6, 10, 24, 50, 100 und 200 h lang ausgelagert. Einige beschichtete Proben waren zuvor in Wasserstoffatmosphäre (siehe folgender Abschnitt 7.3) voroxidiert.

4.3.3 Auslagerung in PNP-Gemisch bei 1223 K (950°C)

Diese Versuche wurden zum Teil in der großen Auslagerungsapparatur (Zeiten bis zu 500 h), zum Teil in Apparaturen bei Fa. HRB, Kernforschungsanlage Jülich (Zeiten bis zu 3000 h) durchgeführt. Das Auslagerungsanlagenkonzept mit Graphitgriesofen wurde mit HRB zusammen erarbeitet, um kompatible Versuchsergebnisse zu erhalten.

Zusätzlich zu mit Ni₃Ti-beschichteten Probekörpern wurden unbeschichtete Proben der Legierungen Inconel 625 und Inconel 617 ausgelagert. Zum Zweck der experimentellen Charakterisierung der Auslagerungsatmosphären wurden Proben aus Reinstchrom, Tantal und Niob mitausgelagert.

Die genaue Zusammensetzung der verwendeten PNP-Gemische ist in Tabelle 4 aufgeführt. Der Gasstrom beträgt $3.6 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ ($2.0 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ bei HRB, Jülich).

Tabelle 4: Zusammensetzung der verwendeten PNP-Gemische in Pa.

	H ₂	CO	CH ₄	H ₂ O	N ₂
PNP-He nominal	5.0	1.5	2.0	0.15	0.5
PNP-He experimentell					
mit Graphitreaktor	49	1.6	2.1	0.05	0.7
ohne Graphitreaktor	49	1.7	2.2	0.25	0.7

5 Thermodynamische Berechnungen

5.1 Allgemeines, verwendete Formeln

Um vorherzusagen, ob eine chemische Reaktion bei gegebener Temperatur stattfindet oder nicht, ist die Berechnung der Energiebilanz dieser Reaktion geeignet. Sie ist definiert als Gibbsche freie Energie einer Reaktion

$$\Delta G^{\circ} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \Delta G_i^{\circ}$$

wobei ΔG_i° die freien Energien der n an der Reaktion beteiligten Verbindungen A_i unter Normalbedingungen und α_i deren Stöchiometriefaktoren in der chemischen Summengleichung

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot A_i = 0$$

sind. Die Gleichgewichtskonstante bei einer isobar ablaufenden Reaktion ist durch das Massenwirkungsgesetz

$$k_p = \prod_{i=1}^n a_i^{\alpha_i}$$

gegeben. a_i ist die Konzentration der i -ten Komponente A_i . Bei festen Verbindungen wird ihre Aktivität $0 < a_i \leq 1$, bei gasförmigen ihr Partialdruck p_i in atm eingesetzt. Aufgrund der Unkenntnis der tatsächlichen Aktivitäten eines Metalls in Legierungen wird in den Berechnungen, wie allgemein üblich, vereinfachend dessen Molenbruch eingesetzt und die Legierung als homogene feste Lösung betrachtet. Die Gleichgewichtskonstante hängt mit der freien Energie über

$$\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln k_p$$

zusammen ($R = 8.3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{universelle Gaskonstante}$).

Die Temperaturabhängigkeit der freien Energie ist gegeben durch

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T c_p \cdot dT - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} - T \cdot \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT$$

mit ΔH_{298}° = Normalenthalpie

ΔS_{298}° = Normalentropie

und c_p = Wärmekapazität des isobaren Prozesses.

Die Energiebilanz einer Reaktion ist natürlich abhängig von den tatsächlich vorhandenen Aktivitäten und Partialdrücken der an der Reaktion beteiligten Verbindungsspezies. Dem wird mit Verwendung des Massenwirkungsgesetzes k_p und

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln k_p$$

Rechnung getragen. Eine Reaktion läuft dann ab, wenn $\Delta G < 0$ wird. Die thermodynamische Gleichgewichtssituation der Koexistenz von Edukten und Produkten liegt im Fall von

$$\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln k_p$$

vor.

Es existieren umfangreiche Tabellenwerke und Sammlungen thermodynamischer Daten (L68, L69, L70), denen Werte für ΔH_{298}° , ΔS_{298}° und c_p entnommen werden können. Barin e.a. verwenden zur Beschreibung der Temperaturfunktion der Wärmekapazität c_p die Koeffizienten A, B, C und D des Polynoms

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$$

Es wurde ein Computerprogramm zur Berechnung der Energiebilanzen beliebiger chemischer Reaktionen unter Verwendung des Integrals

$$\begin{aligned}\Delta G = & \Delta H_{T_0}^{\circ} + A \cdot (T - T_0) + B/2 \cdot (T^2 - T_0^2) - C \cdot (T^{-1} - T_0^{-1}) \\ & + D/3 \cdot (T^3 - T_0^3) - T \cdot [\Delta S_{T_0}^{\circ} + A \cdot \ln(T/T_0) + B \cdot (T - T_0) \\ & - C/2 \cdot (T^{-2} - T_0^{-2}) + D/2 \cdot (T^2 - T_0^2)] + R \cdot T \cdot \ln k_p\end{aligned}$$

erstellt.

Die untere Integrationsgrenze ist üblicherweise $T_0 = 298 \text{ K}$, kann aber davon abweichen. Im Bildschirmdialog gibt der Anwender die Koeffizienten $(\Delta H_{298}^{\circ})_i$, $(\Delta S_{298}^{\circ})_i$, A_i , B_i , C_i , D_i , Stöchiometriefaktoren α_i und Konzentrationen a_i der reagierenden Stoffe ein. Er erhält im gewünschten Temperaturbereich eine Liste des Temperaturverlaufs von c_p , ΔG in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der Gleichgewichtskonstanten. Im Anhang findet man ein listing des BASIC-Programms "delta-g", lauffähig auf einer Commodore CBM 8032 Tischrechenanlage mit Floppylaufwerk CBM 8050 und Zeilendrucker CENTRONICS 776.

Ein kleines Zusatzprogramm wandelt beliebig anders formatierte Daten, wie sie in der Literatur vorkommen (z.B. L69) in für das Programm passende Koeffizientensätze.

5.2 Bildung von Ni_3Ti auf nickelhaltigen Substraten

Der CVD-Prozeß beruht auf der chemischen Gleichung:



Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist gegeben durch

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ni}_3\text{Ti}} \cdot x_{\text{HCl}}^4}{a_{\text{Ni}}^3 \cdot x_{\text{TiCl}_4} \cdot x_{\text{H}_2}^2} \cdot p \right)$$

Mit $a_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 1$, a_{Ni} = Molenbruch von Ni in der Legierung

$$x_{\text{HCl}} = 0.02, \quad x_{\text{TiCl}_4} = 0.01$$

$$x_{\text{H}_2} = 0.97, \quad p = 0.9 \text{ atm}$$

erhält man die Abhängigkeit vom Nickelgehalt der Legierung

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(1.53 \cdot 10^{-5} \cdot a_{\text{Ni}}^{-3})$$

Die Reaktionsbedingungen entsprechen dem Versuch zur vergleichenden Untersuchung des Ni_3Ti -Schichtwachstums auf verschiedenen Legierungen unter einheitlichen Bedingungen bei 1173 K (900°C) in der BERNEX-Anlage (siehe Abschnitt 4.2 Experimentelles).

Das Ergebnis ist graphisch in Bild 59 dargestellt.

* Die Reduktion von Titanetetrachlorid zu elementarem Titan durch Wasserstoff ist bei Temperaturen unterhalb 1700 K thermodynamisch nicht möglich! Die Reaktion mit Nickel zu Ni_3Ti ist aufgrund der negativen Bildungsenergie ΔG_f° aus den Elementen möglich.

5.3 Phasenstabilität von Ni_3Ti gegenüber Oxidation und Aufkohlung

Jedem oxidativ wirkenden Agens kann bei einer Temperatur formal nach dem Bildungsgleichgewicht aus den Elementen ein Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} bzw. allen aufkohlend wirkenden Agentien eine Kohlenstoffaktivität a_c zugeordnet werden. Inwiefern ein Element oder eine Verbindung Tendenz zur Oxid- oder Karbidbildung zeigt, kann sehr übersichtlich in einem sogenannten Phasenstabilitätsdiagramm dargestellt werden (siehe Bild 22).

Es besteht aus thermodynamischen Gleichgewichtslinien zwischen den möglichen Metall-, Oxid- und Karbidphasen bei einer Temperatur.

Für Ni_3Ti berechnet man die Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke und -Kohlenstoffaktivitäten nach folgenden Gleichungen:



Tabelle 7 enthält die berechneten Gleichgewichtspartialdrücke und -Kohlenstoffaktivitäten in Phasenstabilitätsdiagrammen von Ni_3Ti bei Temperaturen von 1173 K bis 1373 K. Die Diagramme selbst sind in Bild 23 und Bild 60 (siehe Abschnitt 8.2) dargestellt.

Tabelle 7: Gleichgewichts-Partialdrücke p_{O_2} und -Kohlenstoffaktivitäten zu Phasenstabilitätsdiagrammen von Ni_3Ti bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur	log p_{O_2} für Gleichgewicht					log a_c (G22)	log a_c (G23)
	(G17) ²	(G18)	(G19)	(G20)	(G21)		
1173 K (900°C)	-27.7	-28.7	-30.8	-24.9	-22.6	-2.14	$\sim \frac{3}{4} \log p_{O_2}$
1223 K (950°C)	-26.4	-27.3	-29.0	-23.5	-21.1	-2.06	
1273 K (1000°C)	-25.1	-25.9	-27.5	-22.3	-19.7	-1.98	
1323 K (1050°C)	-24.0	-24.7	-26.0	-21.2	-18.6	-1.91	
1373 K (1100°C)	-23.0	-23.6	-24.7	-20.2	-17.5	-1.85	

Graphische Darstellung in Bild 23 und Bild 60

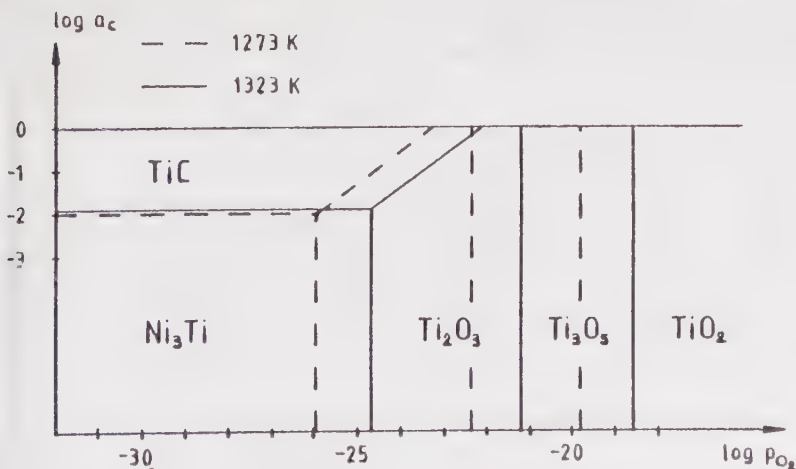
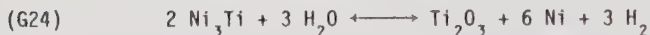


Bild 23: Phasenstabilitätsdiagramm von Ni_3Ti gegenüber Oxidation und Aufkohlung bei 1273 K (1000°C) und 1323 K (1050°C)

5.4 Oxidation von Ni_3Ti zu Ti_2O_3 durch den Wassergehalt der Auslagerungs- atmosphären

Die Oxidation von Ni_3Ti durch Wasserdampf folgt der Gleichung



Mit $a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 1$, $a_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 1$ und

a_{Ni} = Molenbruch des Nickels in der Legierung

$$\text{ist} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(a_{\text{Ni}}^2 \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

Für Inconel 625 wird $a_{\text{Ni}} = 0.62$ angenommen.

In den verschiedenen Auslagerungsatmosphären sind die $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Verhältnisse

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 2.5 \cdot 10^5 \quad \text{in Wasserstoffatmosphäre}$$

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 5.0 \cdot 10^5 \quad \text{in Methan/Wasserstoffgemisch}$$

$$10^2 < \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} < 10^3 \quad \text{in PNP-Helium.}$$

Die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenergie der Oxidation von Ni_3Ti -Schichten auf Inconel 625 durch Wasserdampf zu Ti_2O_3 ist für die verschiedenen Auslagerungsatmosphären in Bild 24 dargestellt. Die Oxidation ist unter allen verwendeten experimentellen Bedingungen möglich.

$$\Delta G = f(T)$$

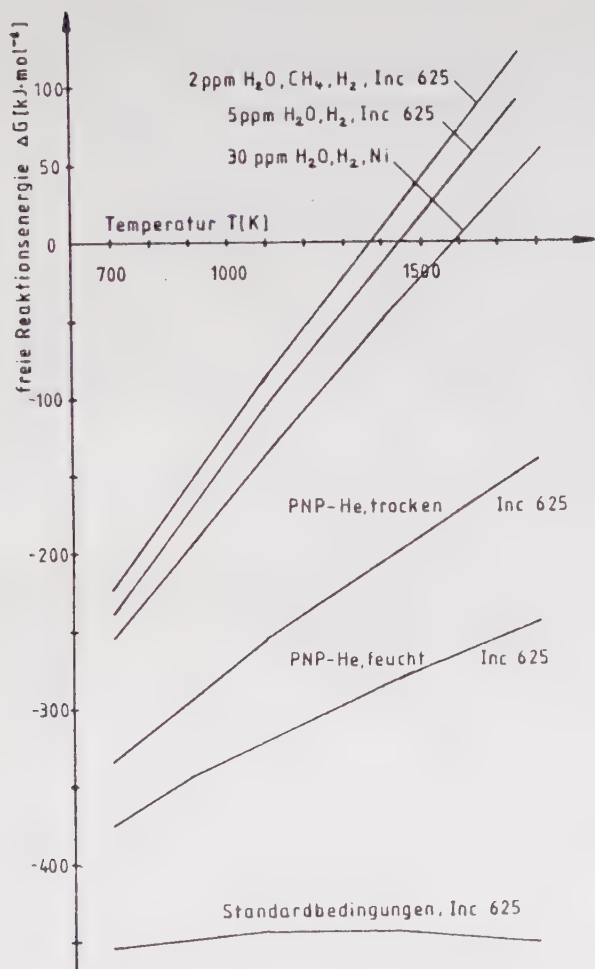
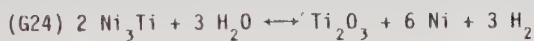


Bild 24: Freie Reaktionsenergie der Oxidation von Ni_3Ti durch Wasserdampf zu Ti_2O_3 in verschiedenen Auslagerungsatmosphären

5.5 Reaktion der Ni_3Ti -Schicht mit Legierungskohlenstoff zu TiC

Zur Klärung der Frage, inwiefern die Beschichtung einer Legierung mit Ni_3Ti den Kohlenstoffgehalt der Legierung beeinflussen kann, sind Berechnungen der freien Reaktionsenergie durchgeführt.

Es sind zwei möglich Reaktionen berücksichtigt:



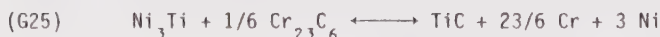
Mit $a_{\text{TiC}} = 1$, $a_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 1$ ergibt sich die Abhängigkeit

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(a_{\text{Ni}}/a_c).$$

Für Inconel 625 wird $a_c = 0.0025$ und $a_{\text{Ni}} = 0.62$ angenommen.

Der Hauptteil des Legierungskohlenstoffs in Inconel 625 ist als Chromkarbid Cr_{23}C_6 gebunden.

Ob eine Reaktion



möglich ist, klärt mit

$$a_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 1, \quad a_{\text{TiC}} = 1 \quad \text{und} \quad a_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 1$$

der Temperaturverlauf von

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(a_{\text{Cr}}^{23/6} \cdot a_{\text{Ni}}^3).$$

In Inconel 625 wird $a_{\text{Cr}} = 0.25$ und $a_{\text{Ni}} = 0.62$ angenommen. Das Ergebnis ist graphisch in Bild 25 dargestellt. Demnach ist zu erwarten, daß Ni_3Ti unter TiC -Bildung und Auflösung von M_{23}C_6 -Karbiden die Legierung entkohlt.

$$\Delta G = f(T)$$

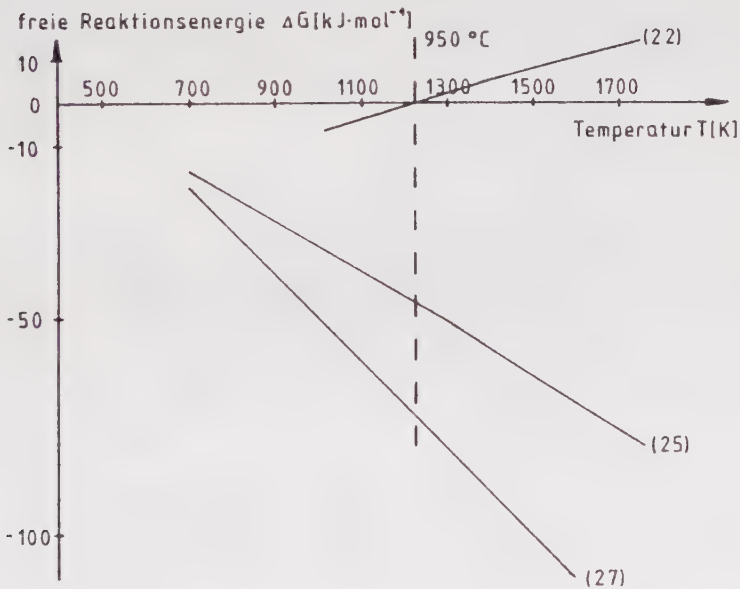
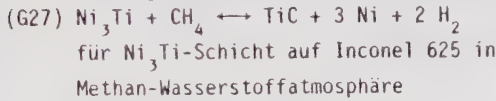
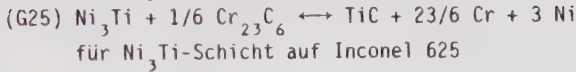


Bild 25: Freie Reaktionsenergie der Aufkohlung von Ni_3Ti durch Legierungskohlenstoff und Methan-Wasserstoff-Gemisch

5.6 Reduktion einer Ti_2O_3 -Schicht durch den Legierungskohlenstoff.

Bestimmung des "Alf-Punkts".

Laut Literatur (L15, L16) ist oberhalb einer bestimmten Temperatur, dem sog. Alf-Punkt T_A , eine Reduktion von Oxidschichten durch den Legierungskohlenstoff unter Bildung von CO möglich. Dies ist ausführlich für den Fall von Chromoxidschichten (Cr_2O_3) berechnet ($T_A = 1208 \text{ K (935}^\circ\text{C)}$).

Die analoge Reduktion von Ti_2O_3 nach



ist thermodynamisch möglich, wenn

$$\Delta G < 0 \text{ wird.}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{CO}^3 \cdot a_{Ti}^2}{a_C^3} \quad \text{mit } a_{Ti_2O_3} = 1$$

Für Inconel 625 wird $a_{Ti} = 0.0025$ und $a_C = 0.0025$ angenommen.

In PNP-Helium ist der CO-Partialdruck $p_{CO} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$.

Bild 26 gibt zum Vergleich auch den ΔG -Verlauf für die Reduktion von Chromoxid auf Inconel 625 wieder. Nach eigenen Berechnungen liegt der Alf-Punkt für Cr_2O_3 bei 1169 K (896°C) und für Ti_2O_3 -Schichten auf Inconel 625 bei 1560 K (1287°C).

Bei Überschreiten von T_A wird die Legierung durch die Oxidschicht unter Zersetzung der $M_{23}C_6$ -Karbide entkohlt. Dies ist nach Gleichung



thermodynamisch möglich, wie Bild 26 zeigt.

$$\Delta G = f(T)$$

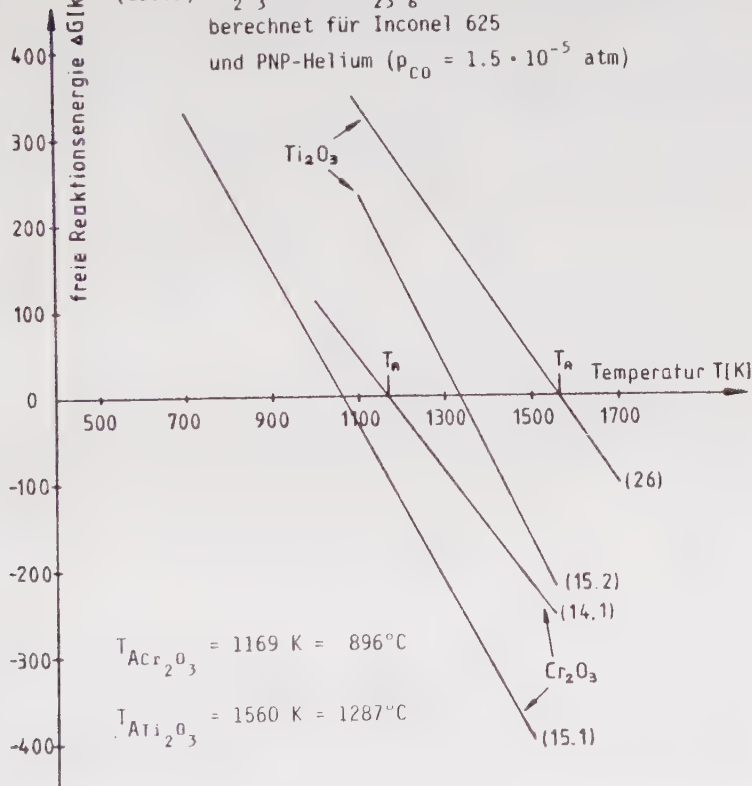
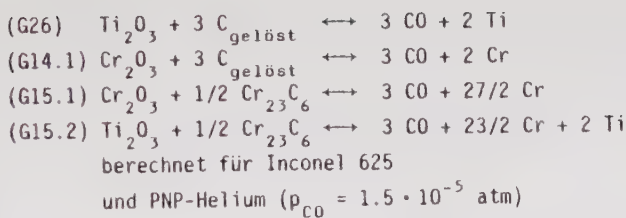


Bild 26: Freie Reaktionsenergie der Reduktion von Sesquioxid M_2O_3 durch den Legierungskohlenstoff.
 Bestimmung des Alf-Punktes T_{A}

5.7 Aufkohlung von Ni₃Ti-Schichten auf Inconel 625 in Methan-Wasserstoff-gemisch

Die direkte Umwandlung von Ni₃Ti in Titankarbid durch gasförmiges Methan läuft ab nach



Für Ni₃Ti-Schichten auf Inconel 625 ist

mit $a_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 1$, $a_{\text{TiC}} = 1$, $a_{\text{Ni}} = 0.62$ und

$$p_{\text{CH}_4} = 0.015 \text{ atm} \approx 1.5 \text{ kPa}, \quad p_{\text{H}_2} = 0.985 \text{ atm} \approx 98.5 \text{ kPa}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \left[\ln a_{\text{Ni}}^3 \cdot \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}} \right].$$

$\Delta G = f(T)$ ist graphisch in Bild 25 dargestellt.

5.8 Umwandlung von Ti_2O_3 in TiC in Methan-Wasserstoffgemisch

Es sind zwei Reaktionsmechanismen denkbar:



Mit $a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 1, \quad a_{\text{TiC}} = 1, \quad p_{\text{CH}_4} = 0.015 \text{ atm} \approx 1.5 \text{ kPa}$
 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \approx 0.2 \text{ Pa}, \quad p_{\text{H}_2} = 0.985 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$

ist $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(3.502 \cdot 10^{-14}).$



Mit den Annahmen von (G28) und

$$p_{\text{CO}} < 10^{-7} \text{ atm (Nachweisgrenze mit GC)}$$

wird $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(3.4695 \cdot 10^{-30})$

Bild 27 zeigt, daß eine Reaktion nach Gleichung (G29) thermodynamisch bevorzugt ist, da die freie Reaktionsenergie bei 1223 K (950°C) kleiner ist. Aus dem Phasenstabilitätsdiagramm in Bild 60 kann abgelesen werden, daß ein Sauerstoffpartialdruck von mindestens $10^{-24} \text{ atm} (\approx 10^{-19} \text{ Pa})$ notwendig ist - das entspricht einem Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} > 3 \text{ Pa}$ -, um Ti_2O_3 zu stabilisieren und die Umwandlung in TiC zu verhindern.

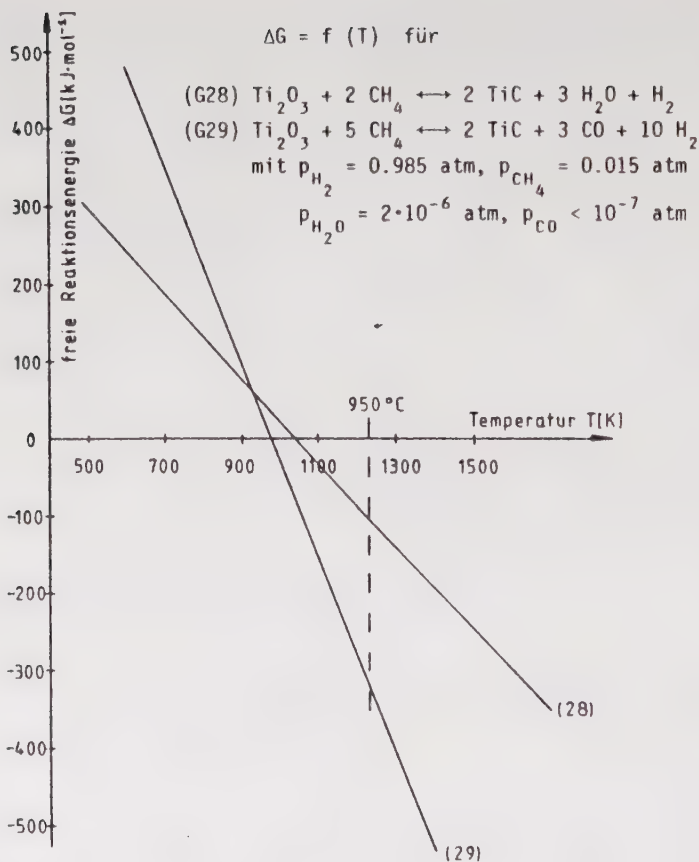


Bild 27: Freie Reaktionsenergie der Umwandlung von Ti_2O_3 in TiC durch Methan-Wasserstoff-Gemisch. Die Reaktion nach Gleichung G29 ist bei 1223 K thermodynamisch günstiger.

6 Kinetische Betrachtungen

6.1 Ni₃Ti-Schichtwachstum im CVD-Prozeß

In der Anfangsphase der Reaktion der Titanetetrachlorid-Wasserstoffatmosphäre mit der Nickeloberfläche bilden sich Ni₃Ti-Keime, die rasch lateral zusammenwachsen und nach kurzer Zeit die Substratoberfläche mit einer geschlossenen Schicht überziehen. Von diesem Moment an wird das weitere Schichtwachstum durch die Diffusionsgeschwindigkeiten von Titan und Nickel durch die Ni₃Ti-Schicht bestimmt.

Für das Schichtwachstum bzw. die Massenzunahme der Probe wird also ein parabolisches Zeitgesetz nach

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{k'}{\Delta m}$$

bzw. nach Integration

$$(\Delta m)^2 = k' \cdot t$$

oder

$$\Delta m = k \cdot \sqrt{t} + C$$

erwartet.

Dies setzt voraus, daß das Angebot an Titan aus der Gasphase größer ist als die Menge Titan, die durch die Ni₃Ti-Bildung verbraucht wird. Andernfalls wird ein lineares Zeitgesetz des Schichtwachstums erwartet, das durch den Gehalt der Reaktionsatmosphäre an TiCl₄ und H₂ und durch die herangeführte Gasmenge kontrolliert wird.

Liegt diffusionskontrolliertes Schichtwachstum unter oben beschriebenen Voraussetzungen vor und wird vereinfachend angenommen, daß das Schichtwachstum durch die Diffusionsgeschwindigkeit von Nickelatomen durch die Ni₃Ti-Schicht bestimmt wird*, kann mit einer eindimensionalen Lösung des 2. Fick'schen

* Die Annahme stützt sich auf experimentelle Beobachtungen, beschrieben in Abschnitt 8.1. Der Diffusionskoeffizient von Titan in einer Nickelmatrix ist um etwa 2 Zehnerpotenzen größer als der Nickel-Selbstdiffusionskoeffizient.

Diffusionsgesetzes

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

für zwei halbbunendliche Medien und den Randbedingungen der Konzentrationen (siehe Schemazeichnung)

$$C(x, 0) = C_0 \quad \text{für } t = 0 \quad \text{und } x > 0$$

$$C(0, t) = C_1 \quad \text{für } t > 0 \quad \text{und } x = 0$$

$$C(x, t) \approx C_1 \quad \text{für } t > 0 \quad \text{und } x > 0$$

C_0 = Nickelkonzentration des Substratwerkstoffs (Vol%)

C_1 = Nickelkonzentration in Ni_3Ti (= 75 Vol%)

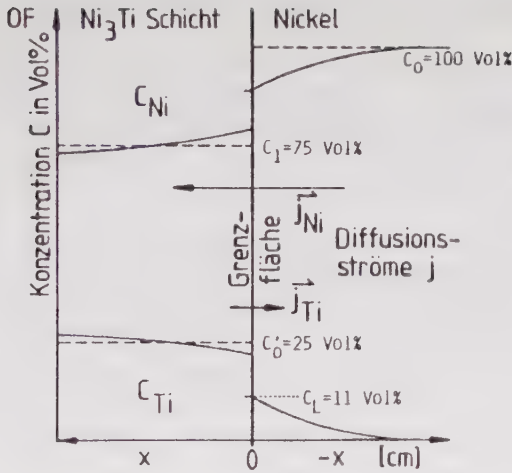
nach
$$C(x, t) = C_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad *$$

oder
$$\frac{C(x, t) - C_1}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

der Diffusionskoeffizient D_{Ni} in Ni_3Ti abgeschätzt werden (L81).

* Die Funktion $\operatorname{erf}(x)$, auch Wahrscheinlichkeitsintegral genannt lautet:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x'^2} dx'$$



Schemazeichnung zur Diffusion bei Ni_3Ti -Schichtbildung auf Nickel als Substratmaterial

Den Diffusionsstrom durch die Einheit der Grenzfläche zwischen Ni_3Ti -Schicht und Nickelmatrix ($x = 0$) erhält man durch Einsetzen in die Gleichung des 1. Fick'schen Gesetzes:

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$j(0, t) = -(C_0 - C_1) \cdot D \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right)$$

$$j(0, t) = -(C_0 - C_1) \cdot D \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}$$

Die Menge Nickel, die bis zum Zeitpunkt t durch die Einheit der Phasengrenzfläche diffundiert ist, wird durch das Zeitintegral des Diffusionsstroms beschrieben:

$$M(t) = \int_0^t j(0, t') dt' = -2(C_0 - C_1) \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$$

Nach Division durch den Gehalt an Nickel in der Volumenseinheit von Ni_3Ti erhält man einen Ausdruck für die Ni_3Ti -Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer t :

$$d_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = \frac{M(t)}{C_1} = -2 \left(\frac{C_0 - C_1}{C_1} \right) \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad [\text{cm}]$$

Da C_0 , C_1 und t bekannt sind und die Schichtdicke $d_{\text{Ni}_3\text{Ti}}$ als Meßwert zugänglich ist, kann der Interdiffusionskoeffizient für die gegenläufige Diffusion von Nickel und Titan durch die Ni_3Ti -Schicht näherungsweise berechnet werden.

Wegen

$$d_{\text{Ni}_3\text{Ti}} \sim \sqrt{D}$$

und der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

ist

$$\ln d_{\text{Ni}_3\text{Ti}} \sim -\frac{1}{2} \cdot \frac{Q}{RT}$$

Aus der Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums kann die mittlere Aktivierungsenergie Q ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Interdiffusion berechnet werden.

6.2 Oxidation von Metallen

Die Verhältnisse bei der Oxidation von Metallen sind grundsätzlich ähnlich wie in Abschnitt 6.1 zuvor beschrieben.

Hat sich einmal eine geschlossene Oxideckschicht gebildet, wird das weitere Schichtwachstum durch Diffusion durch die Schicht bestimmt. Man unterscheidet jedoch bei der Oxidation zwei Schichtwachstumsmechanismen:

- Diffusion von Metallionen über Kationenleerstellen von der Phasengrenze Metall/Oxid zur Phasengrenze Oxid/Gasphase. Dort findet durch Reaktion mit dem Sauerstoff der Gasphase die eigentliche Oxidbildung statt. Das Zeitgesetz verläuft parabolisch. Oxidschichten, die nach diesem Mechanismus wachsen, werden auch Passivierungsschichten genannt, da sie das Metall vor fortschreitender Oxidation schützen. Typische Oxide sind Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 und kubische MO-Oxide.
- Diffusion von Oxidionen über Anionenleerstellen von der Phasengrenze Gasphase/Oxid zur Phasengrenze Oxid/Metall. Die Oxidation findet an der Metalloberfläche statt. Das Zeitgesetz des Schichtwachstums verläuft abweichend vom parabolischen. Solchen Oxidschichten wird keine Schutzwirkung gegen fortschreitende Oxidation zugeschrieben, da sie ein Eindringen des Sauerstoffs in das Metall ermöglichen. Typische Vertreter sind TiO_2 und Ta_2O_5 .

Bei der Oxidation, insbesondere von Legierungen, treten meist beide Oxidationsmechanismen nebeneinander auf. Auch sind bei obiger Betrachtung Korngrenzendiffusionsvorgänge nicht berücksichtigt. Beides führt zu Abweichungen der Oxidationskinetik vom rein parabolischen Zeitgesetz.

6.3 Aufkohlung von Legierungen

Hat sich auf der Legierungsoberfläche aus der Gasphase Kohlenstoff abgeschieden, reagiert er mit Metallen wie Cr, Ti, Nb und Mo zu Karbiden, oder er diffundiert bevorzugt entlang Korngrenzen in die Legierung ein und bildet dort Karbidausscheidungen. Unter Umständen bilden sich sogar Karbid-deckschichten aus. Karbide haben jedoch in Bezug auf ihren Kohlenstoffgehalt meist eine große Phasenbreite und damit verbunden eine hohe Fehlstellenkonzentration und stellen für Kohlenstoff keine wirksame Diffusionsbarriere dar.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in Nickelbasislegierungen ist zwar deutlich niedriger als in Eisenbasislegierungen, aber im Vergleich zu Sauerstoff hoch. So kann Kohlenstoff je nach Zusammensetzung der Legierung und Gefügeausbildung entlang Korngrenzen bei 1273 K (1000°C) innerhalb einer Stunde bis zu 40 µm tief eindringen (L35).

6.4 Wechselwirkung von Gasen mit sehr niedrigen Partialdrücken mit Metalloberflächen

Zum Verständnis der Wechselwirkung von Metalloberflächen mit Gasspezies, die in sehr niedrigen Konzentrationen in der Gasphase vorhanden sind, sollen einige grundlegende Beziehungen, die aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet sind, eingeführt werden.

Die mittlere Molekelgeschwindigkeit in einem idealen Gas ist gegeben durch

$$\bar{c} = \left(\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot MG} \right)^{1/2}$$

die Anzahl der Gasteilchen im Einheitsvolumen ist

$$n_0 = \frac{p \cdot N_l}{R \cdot T}$$

Die mittlere freie Weglänge, die ein Gasteilchen ohne Stoß mit einem anderen zurücklegt, ist abhängig von der Temperatur T , dem Druck p und von seinem effektiven Durchmesser d :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n_0 \cdot \sigma}$$

wobei $\sigma = \pi \cdot d^2$ ist.

universelle Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Loschmidt'sche Zahl $N_L = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Molekulargewicht $MG_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Molekeldurchmesser $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0.272 \text{ nm}$, $d_{\text{H}_2} = 0.218 \text{ nm}$, $d_{\text{He}} = 0.200 \text{ nm}$

berechnet aus Gasviskositätsmessungen.

Die Anzahl der Stöße von Gasteilchen, die die Einheitsoberfläche einer Probe pro Sekunde erfährt, kann berechnet werden nach

$$Z_w = \frac{1}{4} \cdot n_0 \cdot \bar{c}$$

Danach stehen beispielweise in Wasserstoff mit einer Feuchte von 5 vpm bei 11/3 K (900°C) etwa $3 \cdot 10^{18}$ Stöße von H_2O -Molekeln pro Sekunde $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Titanatome an der Oberfläche einer Ni_3Ti -Schicht gegenüber. In PNP-Helium bei 1223 K (950°C) beträgt die Stoßfrequenz der Wassermolekel etwa $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Geht man davon aus, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasser an der Metalloberfläche und die Bildungsgeschwindigkeit von Titanoxid hoch ist und berücksichtigt man, daß ein Kubikzentimeter oben beschriebener Gase nur etwa 10^{15} H_2O -Molekel enthält, wird deutlich, daß die Kinetik der Oxidschichtbildung auf Metallen in Atmosphären mit niedrigen Wassergehalten in erster Linie durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermolekel in der Gasphase und durch den Herantransport an unverbrauchtem Reaktionsgas im strömenden System bestimmt wird.

Der Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion in der Gasphase kann nach

$$D = \frac{1}{2} \cdot \bar{c} \cdot \bar{\lambda}$$

berechnet werden. Für eine Mischung aus zwei Gasen A und B kann in guter Näherung

$$D = D_A \cdot x_A + D_B \cdot x_B \quad (x = \text{Molenbruch})$$

angenommen werden. Im Fall oben beschriebener Gasgemische ist

$$x_{H_2O} \ll x_{H_2} \quad (\text{bzw. } x_{He})$$

und somit

$$D \approx D_{H_2} \quad (\text{bzw. } D_{He}).$$

Ein genauerer Ausdruck des Interdiffusionskoeffizienten für ein binäres Gasgemisch ist

$$D = \frac{3 \cdot \sqrt{R \cdot T} \cdot \left(\frac{MG_1 + MG_2}{MG_1 \cdot MG_2} \right)^{1/2}}{32 \cdot \sqrt{2\pi} \cdot N_L \cdot \psi \cdot (C_1 + C_2)}$$

mit $C_i = \text{Konzentration in mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Funktion ψ nimmt für ideal elastische Wechselwirkung kugelförmiger Gas-
teilchen untereinander den Wert

$$\psi = \frac{(d_1 + d_2)^2}{16} \quad \text{an.}$$

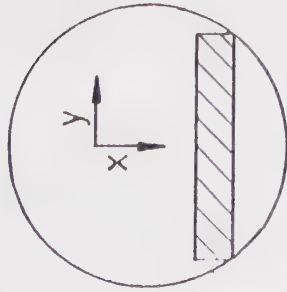
Das mittlere Quadrat der Diffusionsreichweite $\bar{x}^2$ von Molekeln als Funktion
der Zeit t kann durch eine Lösung der Differentialgleichung des 2. Fick'schen
Gesetzes

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

berechnet werden:

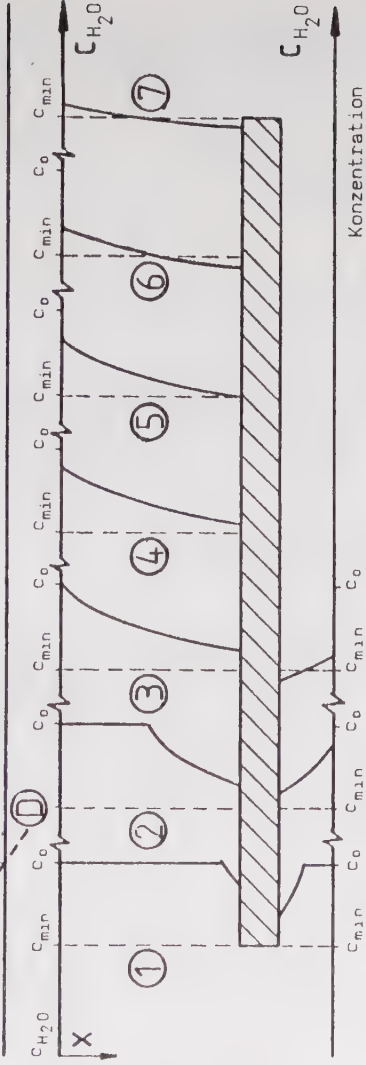
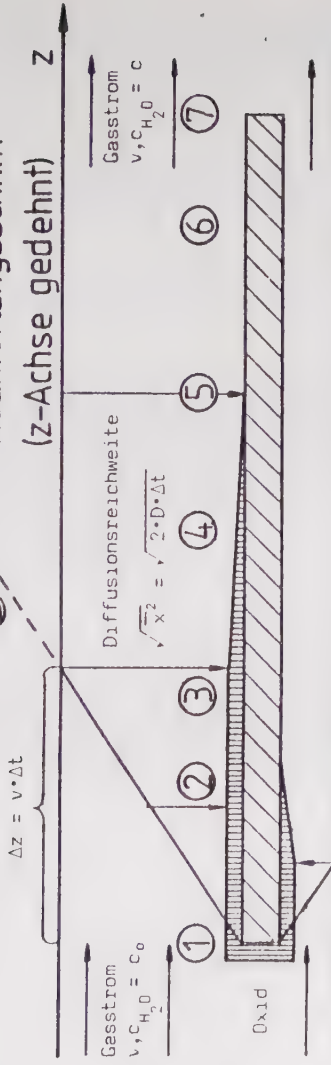
$$\bar{x}^2 = 2 \cdot D \cdot t$$

Reaktorquerschnitt



metallische Probe

Reaktorlängsschnitt (z-Achse gedehnt)



Schematische Darstellung des Abreicherungseffekts eines Reaktionsgases bei Überstreichen einer metallischen Probe im Reaktionsrohr und resultierendes Korrosionsbild der Probe

Die mittlere Diffusionsreichweite von Wassermolekeln in Wasserstoff mit einer Feuchte von 5 vpm ist danach bei 1173 K (900°C)

$$\sqrt{\bar{x}_{\text{H}_2\text{O}}^2} = 5.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

und in PNP-Helium mit einer Feuchte von 1.5 vpm bei 1223 K (950°C)

$$\sqrt{\bar{x}_{\text{H}_2\text{O}}^2} = 4.9 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Bei üblicherweise verwendeten Reaktordimensionen ($2 \text{ cm} < \varnothing < 20 \text{ cm}$) für Korrosionsuntersuchungen muß berücksichtigt werden, daß das Reaktionsgas beim Überstreichen der Proben je nach Strömungsgeschwindigkeit abgereichert wird.

Die Verhältnisse bei Auslagerung metallischer Probekörper in den verschiedenen Auslagerungsatmosphären soll vereinfacht am Beispiel der verwendeten kleinen Auslagerungsapparatur (Abschnitt 3.2.1) beschrieben werden.

In einem horizontal angeordneten Quarzrohr (Innendurchmesser 13 mm) liegt eine metallische Probe der Abmessungen $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ (siehe Schemazeichnung). Das Reaktionsgas strömt isobar mit einer Geschwindigkeit $v = 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ laminar oberhalb und unterhalb des Probekörpers über die Probenoberfläche. Mögliche Verwirbelungen des Gases an den Stirnflächen der Probe oder Konvektionsströmungen werden nicht berücksichtigt.

Erreicht das Reaktionsgas mit der nominalen Wasserdampfkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O}}$ die Probe, reagiert das Wasser sofort mit der Probenoberfläche unter Oxidbildung (Position 1 in Schemazeichnung). Es entsteht durch den Verbrauch an H_2O senkrecht zur Gasstromrichtung ein Konzentrationsgefälle. Durch Diffusion von H_2O -Molekeln senkrecht zur Gasstromrichtung sucht die Gasphase einen Konzentrationsausgleich des abgereicherten oberflächennahen Bereichs. Die Gerade D in der Schemazeichnung kennzeichnet die jeweilige Diffusionsreichweite $\sqrt{\bar{x}^2}$ der H_2O -Molekel. Ihre Steigung hängt vom Diffusionskoeffizienten und damit von der Temperatur und von der Gasstromgeschwindigkeit v ab.

Nachdem das Gas den Weg Δz in der Zeit Δt zurückgelegt hat, ist die Diffusionsreichweite $\sqrt{\bar{x}^2}$ der Wassermolekel gleich dem Abstand Probenoberfläche - Reaktorwand (Position 3 in Schemazeichnung). Das Gas besitzt nunmehr in keinem Volumenelement mehr die ursprüngliche Zusammensetzung.

In Gasstromrichtung wird das Reaktionsgas weiter an H_2O abgereichert, bis an der Oberfläche eine Minimalkonzentration C_{min} erreicht wird, unterhalb der kein Oxid mehr gebildet wird (Position 5 in Schemazeichnung).

Weiter in z-Richtung bleibt die Probe metallisch blank und das Gas wird nicht weiter an H_2O abgereichert. Vielmehr findet ein Konzentrationsausgleich über den gesamten Reaktorquerschnitt statt (Position 7 in Schemazeichnung).

Unterhalb der Probe verläuft die Oxidbildung analog. Aufgrund des geringeren Gasvolumens unterhalb der Probe wird die Grenzkonzentration C_{min} eher erreicht.

Enthält das Reaktionsgas neben Wasser auch aufkohlend wirkende Gasspezies wie Methan, wird die Probe im Bereich zwischen Position 5 und 7 stark aufgekocht, da keine schützende Oxidschicht gebildet wird. Eine geschlossene Oxiddeckschicht verhindert nicht nur das Eindiffundieren von abgeschiedenem Kohlenstoff, sondern auch die Zersetzung von Methan. Dagegen wird die Methan-zersetzung, und damit verbundene Kohlenstoffabscheidung, durch metallische Oberflächen katalytisch beschleunigt (L4, L41-L43).

Ein weiterer wichtiger Faktor zum Verständnis des Korrosionsbildes von Proben nach Auslagerung in Atmosphären mit geringen Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalten ist die Berücksichtigung der Gesamtmenge einer Gasspezies, die integriert über die gesamte Auslagerungsdauer den Proben zugeführt worden ist. In der Literatur findet man vereinzelt Angaben in Gramm oder Mol je Oberflächeneinheit.

Es wird vorgeschlagen, die in der Oberflächenforschung verwendete Größe der Dosis D_L einzuführen. Sie hat die Dimension Langmuir:

$$1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1.333 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Sie ist ein Maß dafür, wie lange (t in Sekunden) ein Gas X mit dem Partialdruck p_X auf eine Probe einwirkt:

$$D_L = p_X \cdot t \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$$

$$D_L = p_X \cdot t \cdot 7.5 \cdot 10^5 \text{ [L]}$$

Ist die Dosis in Pascalsekunden oder Langmuir bekannt, kann daraus sehr einfach die Gesamtmenge des Gases A, mit dem die Einheitsoberfläche einer Probe über die ganze Versuchsdauer beaufschlagt worden ist, berechnet werden:

$$n_x = f_D \cdot D_L \cdot \frac{j}{p}$$

$$m_x = \frac{n_x \cdot MG_x}{O_p}$$

$$n_x = \text{Anzahl der Mole des Gases X}$$

$$m_x = \text{Masse des Gases X in g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$p = \text{Absolutdruck in Pa}$$

$$j = \text{Gasstrom in cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$O_p = \text{Probenoberfläche}$$

$$MG_x = \text{Molekulargewicht der Gasspezies X}$$

$$f_D^* = 4.461 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ Faktor für } D_L \text{ in Pa} \cdot \text{s}$$

$$f_D^* = 5.947 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Faktor für } D_L \text{ in L}$$

* Die Faktoren enthalten das inverse Molvolumen eines idealen Gases $22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

7 Ergebnisse

7.1 Ni₃Ti-CVD-Schichten

7.1.1 Abscheidungsversuche, Schichtwachstum

Tabellen 8 bis 10 geben eine Übersicht über alle Ni₃Ti-Beschichtungsversuche zur Wachstumskinetik unter verschiedenen Bedingungen auf Nickel, Inconel 625 und Inconel 617. Die Massenzunahme der Proben durch Titanabscheidung, normiert auf die Flächeneinheit als Funktion der Beschichtungsdauer, ist in Bildern 28, 29, 31, 32, 33 dargestellt. In guter Näherung läßt sich aus der Massenzunahme die mittlere Ni₃Ti-Schichtdicke nach folgender Gleichung bestimmen:

$$d = \frac{\Delta m \cdot MG_{Ni_3Ti}}{MG_{Ti} \cdot \rho_{Ni_3Ti}}$$

$$MG_{Ti} = 47,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$MG_{Ni_3Ti} = 224,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho_{Ni_3Ti} = 7,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d [\mu\text{m}] = \Delta m [\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}] \cdot 6 [\mu\text{m} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}]$$

Zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie des Ni₃Ti-Schichtwachstums wird der natürliche Logarithmus der Massenzunahme gegen die inverse Abscheidungstemperatur aufgetragen (Arrheniusdiagramm, Bild 30)

Tabelle 8: Massenzunahme Δm bei Ni_3Ti -Beschichtung von Nickelsubstraten
bei $p = 10^5 \text{ Pa}$, $p_{\text{TiCl}_4} = 10^3 \text{ Pa}$, $p_{\text{H}_2} = 9.9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

Reaktionsdauer t		Δm (1093 K = 820°C)		Δm (1273 K = 1000°C)	
min	$\log t \cdot \text{min}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\log \overline{\Delta m} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\log \overline{\Delta m} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$
2.5	0.40			0.89	-0.05
5	0.70			1.39	0.11
5				1.20	
10	1.0	0.60	-0.22	2.04	0.35
10				2.31	
10				2.29	
15	1.18			3.32	0.48
15				2.78	
30	1.48	1.31	0.12	4.04	0.61
45	1.65			4.69	0.67
60	1.78	1.98	0.30	5.13	0.71

Graphische Darstellung in Bild 28 und 29

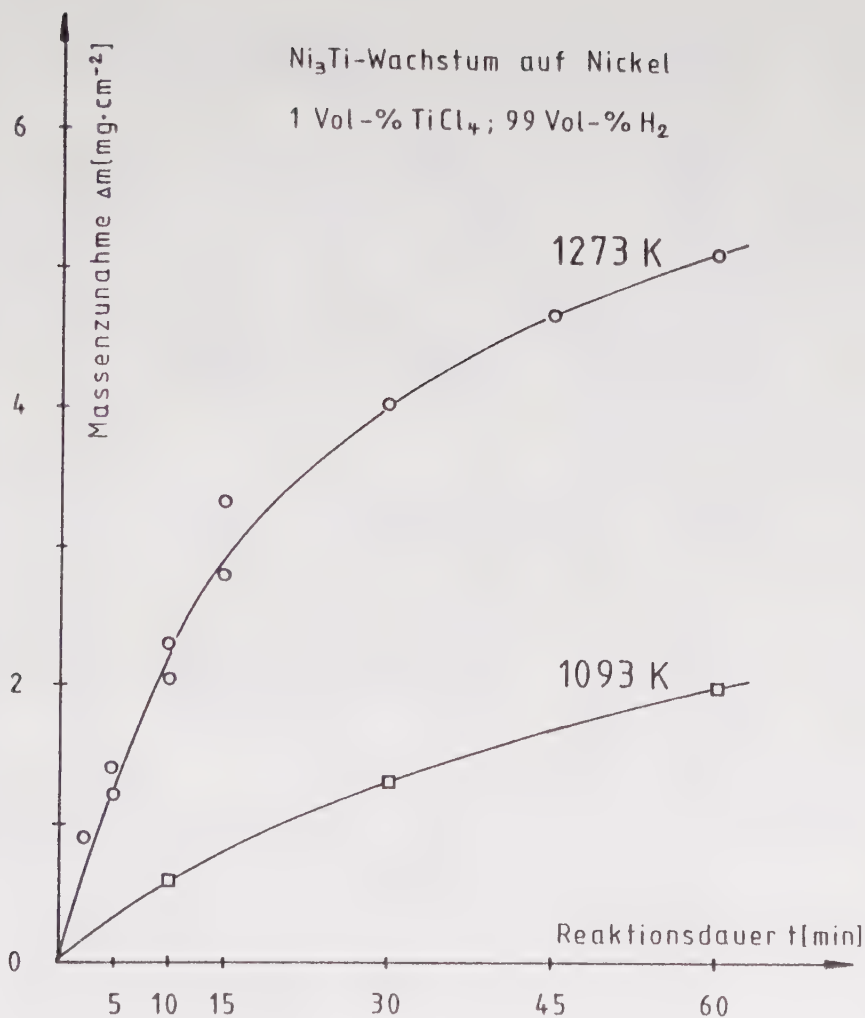


Bild 28: Massenzunahme Δm in Abhängigkeit der Reaktionsdauer bei Beschichtung von Nickelsubstraten mit Ni_3Ti
 Reaktionsdruck $p = 10^5$ Pa, $p_{\text{TiCl}_4} = 1 \cdot 10^3$ Pa
 Rest Wasserstoff

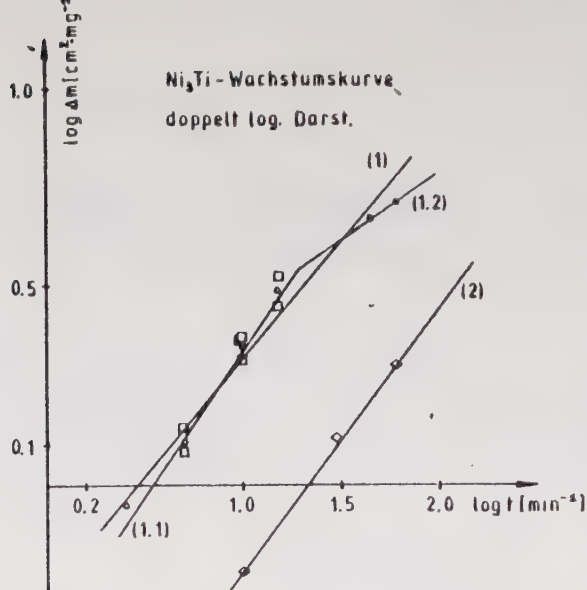


Bild 29: Doppelt logarithmische Darstellung der Ni_3Ti -Wachstumskurven in Bild 28

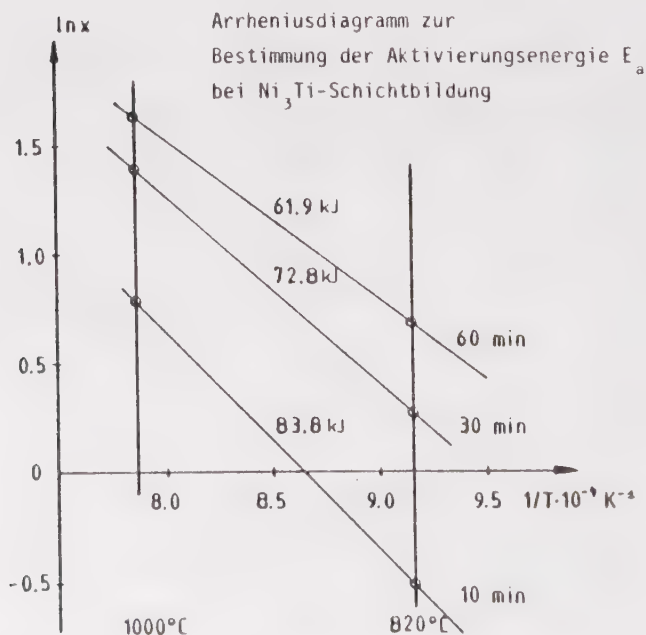


Bild 30: Arrheniusdiagramm der Temperaturabhängigkeit des Ni_3Ti -Schichtwachstums auf Nickelsubstraten.

Die Aktivierungsenergie beträgt im Mittel $73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabelle 9: Massenzunahme Δm bei Ni_5Ti -Beschichtung von Inconel-625-Substraten bei $p = 10^5$ Pa, $p_{H_2} = 8 \cdot 10^4$ Pa, $p_{Ar} = 2 \cdot 10^4$ Pa

Reaktions- dauer t min	Δm (1093 K = 820°C) $p_{TiCl_4} = 10^3$ Pa $mg \cdot cm^{-2}$	Δm (1273 K = 1000°C) $p_{TiCl_4} = 10^3$ Pa $mg \cdot cm^{-2}$	Δm (1273 K = 1000°C) $p_{TiCl_4} = 10^2$ Pa $mg \cdot cm^{-2}$
5		0.41	
10		0.55	0.28
10		0.55	
15	0.24	0.99	0.55
20	0.36	1.54	0.61
20		1.53	
30	0.48	1.79	0.81
40		2.01	1.21
60	0.65	2.20	2.24

Graphische Darstellung in Bild 31

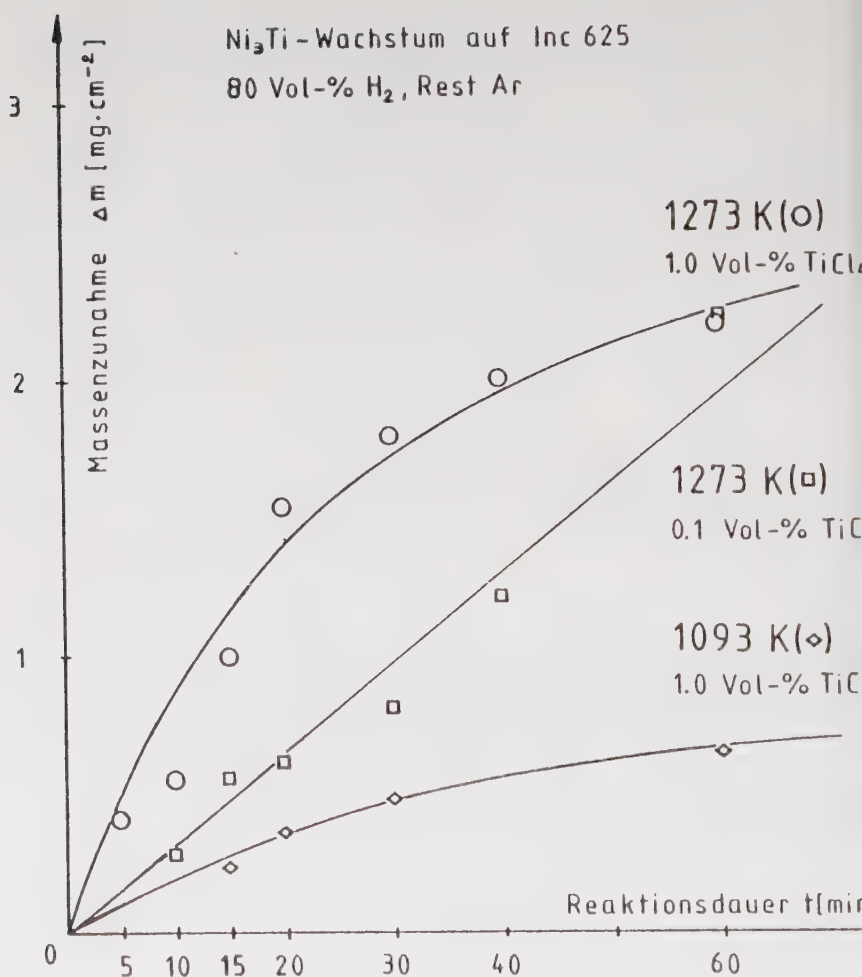


Bild 31: Massenzunahme Δm von Inconel 625-Substraten bei Beschichtung mit Ni_3Ti .
Reaktionsdruck $p = 10^5$ Pa, $p_{\text{H}_2} = 8 \cdot 10^4$ Pa, Rest Argon

Tabelle 10: Massenzunahme bei Ni_3Ti -Beschichtung von Nickel und Legierungen bei $1273 \text{ K} = 1000^\circ\text{C}$ $p = 10^5 \text{ Pa}$, $p_{\text{TiCl}_4} = 10^3 \text{ Pa}$

Reaktions- dauer t min	Δm (Nickel)	Δm (Inc 625)	Δm (Inc 617)	Δm (Inc 625)	Δm (Inc 617)
	$p_{\text{H}_2} = 2.7 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, $p_{\text{Ar}} = 7.2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$			$p_{\text{H}_2} = 9.9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$	
	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
5	0.60				
15	1.28	0.10	0.16	0.69	0.91
30	1.82	0.13	0.22	1.05	1.10
60	2.77	0.14	0.40	1.47	1.48
60			0.16		
120		0.32	0.40	2.20	2.67

Graphische Darstellung in Bild 32

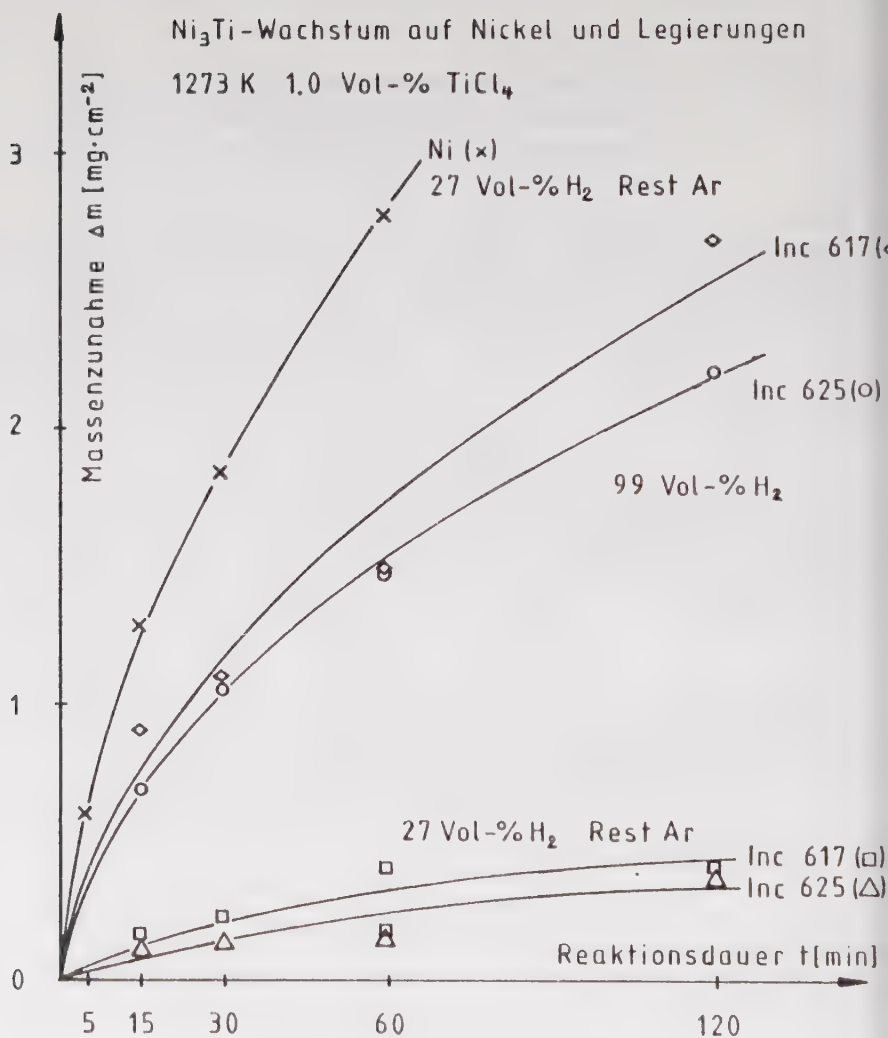


Bild 32: Massenzunahme Δm von Nickel- und Legierungssubstraten bei Beschichtung mit Ni_3Ti . Abhängigkeit von Wasserstoffgehalt des Reaktionsgases bei 1273 K (1000°C)

Das Ergebnis der Untersuchung der Abhängigkeit des Ni₃Ti-Schichtwachstums vom Nickelgehalt des Substratmaterials ist in Tabelle 11 und Bild 33 wiedergegeben. Die mittleren Ni₃Ti-Schichtdicken sind mit Lichtmikroskopie an metallographischen Querschliffen bestimmt.

Tabelle 11: Ni₃Ti-Schichtdicke und -Gitterparameter in Abhängigkeit des Nickelgehalts der Substratlegierung**

Legierung	Nickelgehalt		Ni ₃ Ti-Schicht- dicke [µm]	Gitterparameter	
	Massen%	Atom%		a ₀ [pm]	c ₀
Nickel	99.0	99.0	8.7	512	837
Inconel 625	61.1	61.8	3.9	512	835
Inconel 617*	56.7	56.0	4.0	513	836
Hastelloy X*	47.3	46.9	1.0	511	831
IN 100	60.6	55.6	2.7	513	834
Incoloy 800H	32	30	---	---	---
Incoloy 802	32.5	30.2	---	---	---
V2A	8.0	7.4	---	---	---

* Diese Legierungen enthalten Cobalt

** Abscheidebedingungen: t = 1 h, T = 1173 K (900°C), p = 9·10⁻⁴ Pa, p_{1iCl₄} = 9·10⁻² Pa
Rest H₂

Graphische Darstellung in Bild 33

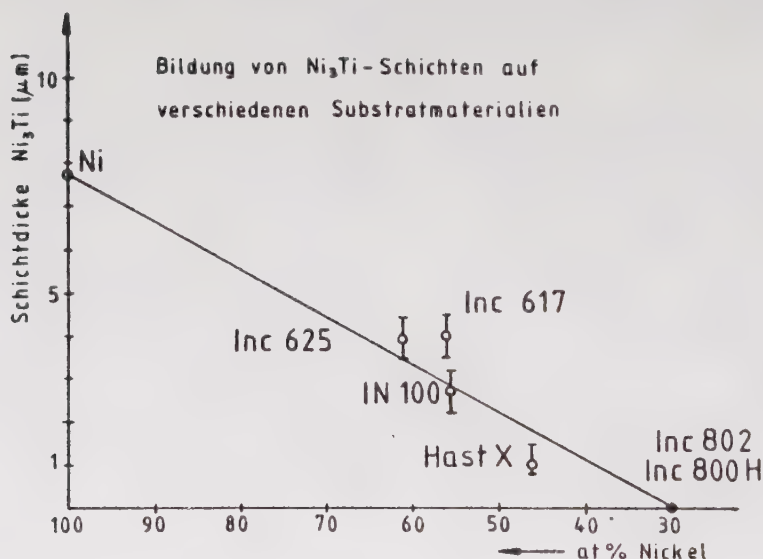


Bild 33: Mittlere Ni_3Ti -Schichtdicke in Abhängigkeit des Nickelgehalts verschiedener Substratlegierungen nach 1-stündiger Beschichtung bei 1173 K (900°C). Die Legierungen IN 100 und Inconel 617 enthalten Kobalt.

Durch Abtragen der Ni,Ti-Schicht durch elektrolytisches Ätzen (siehe Anhang Seite 137) werden darunterliegende Phasen der Röntgenbeugungsanalyse zugänglich gemacht. Es konnten in der Mo- und Cr-reichen Zwischenschicht die tetragonale σ -TCP-Phase (topologically close-packed structures) und ein kubisches MC-Karbid identifiziert werden:

$$\begin{array}{lll} \sigma\text{-Phase:} & a_0 = 893 \pm 2 \text{ pm} & c/a = 0.51 - 0.52 \\ & c_0 = 463 \pm 1 \text{ pm} & \\ \text{MC-Karbid} & a_0 = 435.8 \pm 0.4 \text{ pm} & \end{array}$$

Durch die angewandte Ätztechnik konnten einzelne Ausscheidungen isoliert werden und im REM mit energiedispersiver Analyse ihre ungefähre Zusammensetzung bestimmt werden.

$$\begin{array}{ll} \text{TCP-Phase} & \sigma\text{-Mo}_3\text{Cr}_4\text{Ni}_3 \\ \text{kub. MC-Phase} & (\text{Ti (Mo, Nb)}) \text{C} \quad (\text{Mo} + \text{Nb} < 8 \text{ Atom\%}) \end{array}$$

Der unmittelbar unter der Zwischenschicht gelegene γ -Mischkristall (MK) der Legierung ist nahezu unbeeinflusst. Die Gitterkonstante

$$\gamma - \text{MK} \quad a_0 = 359.8 \pm 0.5 \text{ pm}$$

ist gegenüber der unbeschichteten Proben unverändert. Auch können vereinzelt M_{23}C_6 -Karbide ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}$) der Legierung nachgewiesen werden:

$$\text{kub. } \text{M}_{23}\text{C}_6 \quad a_0 = 1072 \pm 2 \text{ pm}$$

7.1.2 Phasenanalyse des Ni_3Ti -Schichtaufbaus auf Nickel

Der qualitative Konzentrationsverlauf der Elemente Nickel und Titan über den Querschliff einer 7 μm starken Ni_3Ti -Schicht ist durch den Auger-line-scan in Bild 34 wiedergegeben. Die Konzentrationsschwankungen innerhalb der Schicht sind auf Topographie- und Sputtereffekte zurückzuführen. Titan ist nur 7 μm tief in das Substrat eindiffundiert.

Die Gitterparameter der hexagonalen Ni_3Ti -Phase sind mit Röntgenanalyse bestimmt:

$$\begin{array}{ll} \text{Ni}_3\text{Ti} & a_0 = 512.2 \pm 0.3 \text{ pm} \\ & c_0 = 837.0 \pm 0.4 \text{ pm} \end{array} \quad c/a = 1.63$$

(siehe auch Tabelle 11)

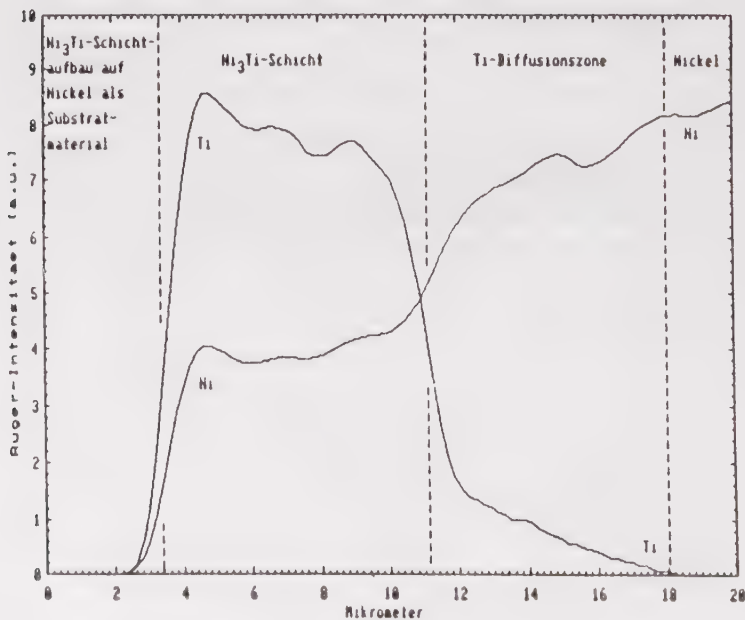


Bild 34: Auger-Linienprofil über den Querschliff einer Ni_3Ti -Schicht auf Nickel als Substratmaterial

7.1.3 Phasenanalyse des Ni_3Ti -Schichtaufbaus auf Inconel 625

Bild 35 zeigt einen Mikrosonden-Elektronenstrahl-line-scan über den Querschliff einer Ni_3Ti -Schicht auf Inconel 625. Aufgetragen sind die Röntgenintensitäten der $\text{Ni-K}\alpha$ -, $\text{Cr-K}\alpha$ -, $\text{Mo-L}\alpha$ - und $\text{Ti-K}\alpha$ -Strahlung gegen die Elektronenstrahlauslenkung (in μm). Unter der 6,5 μm starken Ni_3Ti -Schicht, die einige Atom% Mo enthält, befindet sich eine 4 μm breite Zone, in der Chrom und Molybdän angereichert und die an Nickel verarmt ist. Daran schließt der unveränderte Grundwerkstoff an, in den nur sehr wenig Titan eindiffundiert ist.

Durch Röntgenstrukturanalyse mit Oberflächendiffraktogramm wurden die Gitterparameter der hexagonalen Ni_3Ti -Phase bestimmt:

$$\begin{aligned} \text{Ni}_3\text{Ti} \quad a_0 &= 512.7 \pm 0.3 \text{ pm} \\ c_0 &= 835.5 \pm 0.4 \text{ pm} \quad c/a = 1.63 \end{aligned}$$

(siehe auch Tabelle 11)

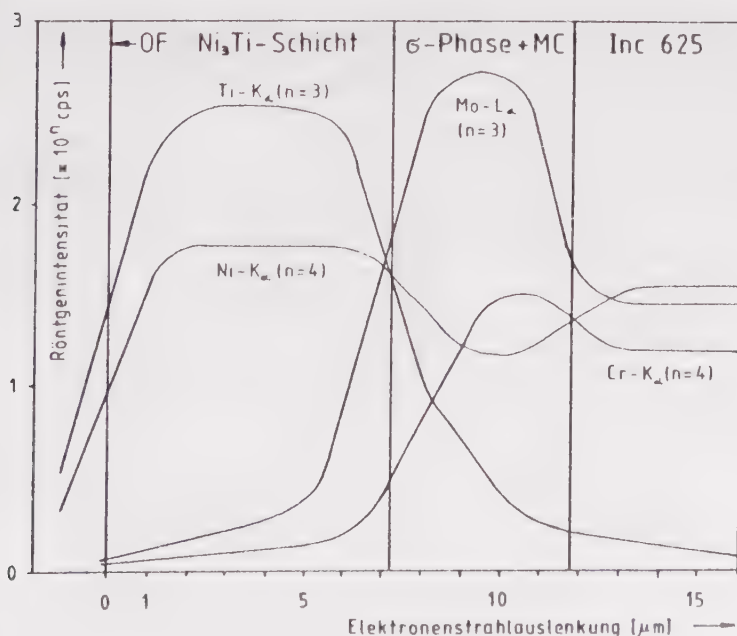


Bild 35: Mikrosonden-Elektronenstrahl-Linienprofil des Querschliffs einer Ni_3Ti -Schicht auf Inconel 625 als Substratmaterial

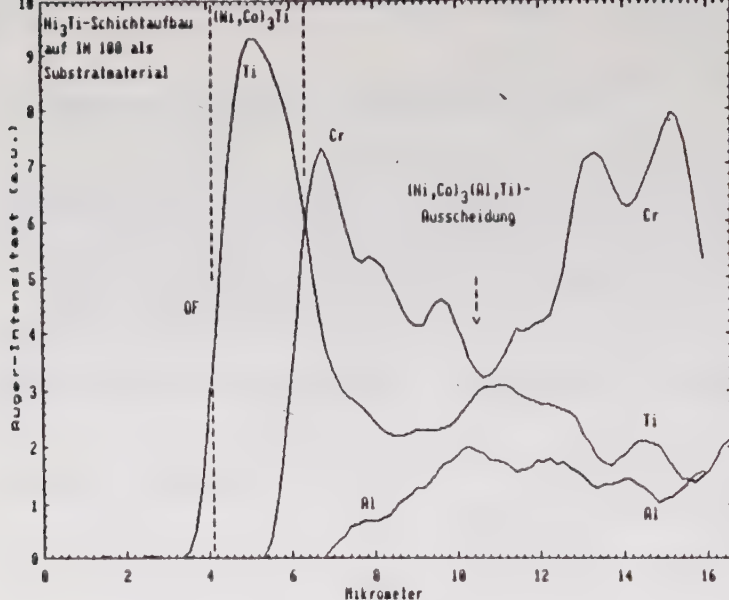


Bild 36: Auger-Linienprofil des Querschliffs einer Ni_3Ti -Schicht auf IN 100 als Substratmaterial.
Ti-, Co- und Ni-Linienprofile

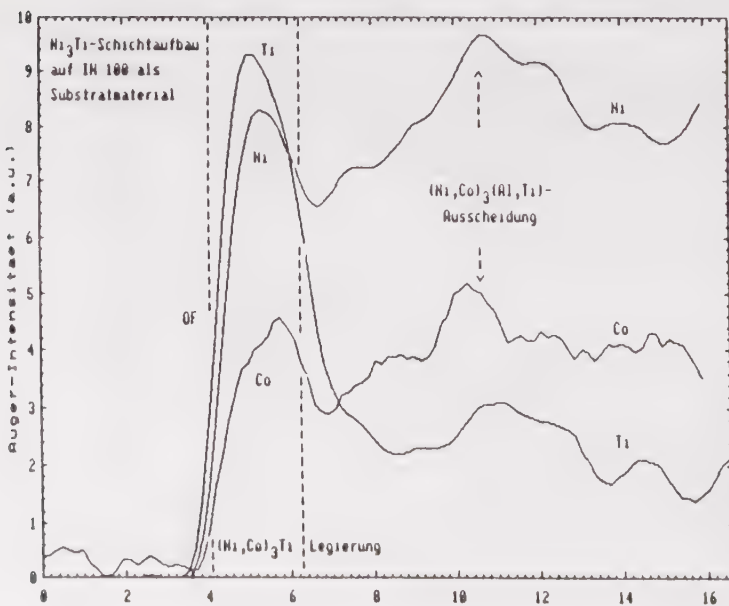


Bild 37: Wie Bild 36. Ti-, Al- und Cr-Linienprofile

7.1.4 Phasenanalyse des Ni_3Ti -Schichtaufbaus auf der Legierung IN 100

Als Beispiel einer Co-haltigen Legierung ist die Schicht auf der Legierung IN 100 (Zusammensetzung siehe Tabelle 6) untersucht. Bilder 36 und 37 zeigen in Auger-line-scans qualitativ den Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, Ni, Co, Cr und Al. Die Legierung enthält kubische γ' -(Ni,Co)₃(Al,Ti)-Ausscheidungen. Die Schicht enthält entsprechend dem Ni/Co-Verhältnis in der Legierung Cobalt, jedoch kein Aluminium.

Die Gitterparameter der ternären Schichtphase sind:

$$\begin{array}{ll} (\text{Ni,Co})_3\text{Ti} & a_0 = 513 \text{ pm} \\ & c_0 = 834 \text{ pm} \end{array} \quad c/a = 1.63$$

7.2 Auslagerungsversuche in Methan-Wasserstoffgemisch bei 1173 K (950°C)

7.2.1 Die Kohlenstoffaufnahme von beschichteten und unbeschichteten Proben in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer

Die Massenzunahme von Probekörpern des Formats $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ ohne Schicht, mit Ni_3Ti -Schicht und mit in Wasserstoffatmosphäre voroxidierten Ni_3Ti -Schichten unter Einwirkung eines Methan-Wasserstoffgemisches (1.5 : 98.5) bei Normaldruck und 1223°C (950°C) in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer ist in Tabelle 12 und Bild 38 wiedergegeben.

Tabelle 12: Massenzunahme Δm von beschichteten und unbeschichteten Inc 625-Proben* durch Kohlenstoffaufnahme in Methan-Wasserstoffgemisch ($p_{\text{CH}_4} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, $p_{\text{H}_2} = 9.8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$) bei 1223 K (950°C) in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer

Reaktions- dauer t [h]	Massenzunahme $\Delta m = f(t) \text{ [mg} \cdot \text{cm}^{-2}]$		
	Inc 615	Ni ₃ Ti/Inc 625	Ti ₂ O ₃ /Inc 625
6	3.62/3.67	3.33/3.44	
10	4.98/5.03/5.05	4.95	
24	7.83/7.95/7.77	7.47	
50		10.26/10.34/10.54	
50.5		10.42	9.94/9.42/8.37
100		11.34/11.58/12.58	
200		14.18/14.78	13.22

Graphische Darstellung in Bild 38

* Abmessungen $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$

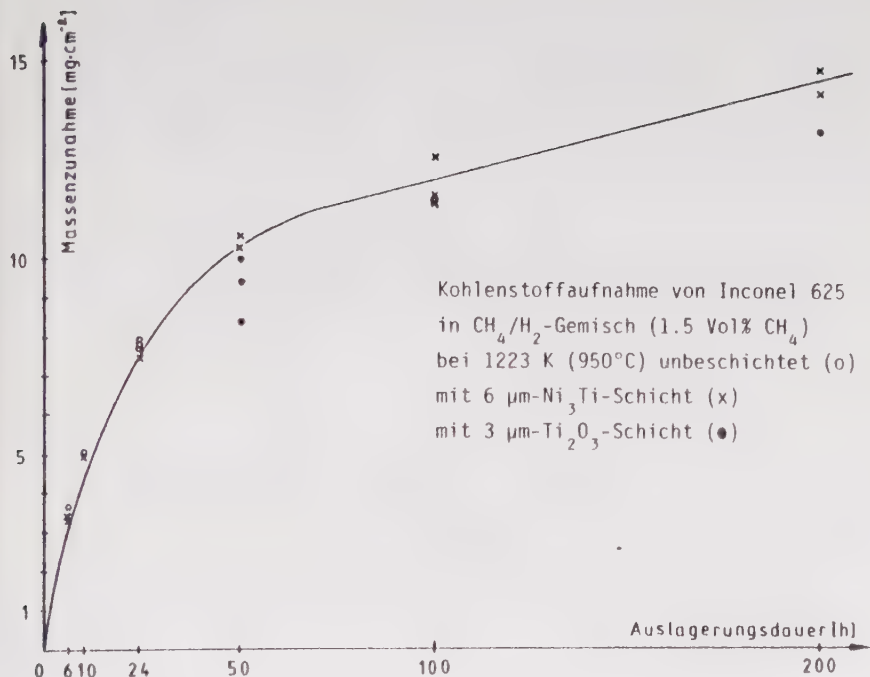


Bild 38: Massenzunahme Δm von beschichteten und unbeschichteten Inconel 625-Proben durch Aufkohlung in Methan-Wasserstoff-Gemisch bei 1223 K (950°C) in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer.

7.2.2 Phasenanalyse der Oberflächen von Inconel 625-Proben nach 6- bis 200-stündiger Auslagerung in Methan-Wasserstoffgemisch bei 1223 K (950°C)

Nach 200 Stunden Auslagerung sind die unbeschichteten Proben nahezu völlig durchgekohlt. Die Kohlenstoffaufnahme von ca. $350 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ entspricht praktisch der Sättigung der Legierung, wenn man zugrunde legt, daß der gesamte Chrom-, Niob- und Teile des Molybdängehalts in Karbide umgewandelt sind. Wie Schliffbilder zeigen, unterscheidet sich das Gefüge in oberflächennahen Zonen nicht von dem im Inneren der Legierung. Die Oberflächendiffraktogramme sind also repräsentativ für das Volumenmaterial:

verbliebener γ -Mischkristall	$a_0 = 355.5 \pm 0.5 \text{ pm}$
kubisches MC-Karbid	$a_0 = 443.2 \pm 0.5 \text{ pm}$
orthorhombisches M_3C_2 -Karbid	$a_0 = 556 \pm 1 \text{ pm}$
	$b_0 = 285 \pm 1 \text{ pm}$
	$c_0 = 1157 \pm 2 \text{ pm}$

Wie EDA-Messungen ergeben haben, ist das MC-Karbid niobreiches $(\text{Nb},\text{Mo})\text{C}$ (die Legierung enthält ca. 4 Massen% Niob).

Die Gitterparameter der verschiedenen Phasen aller untersuchten Proben variieren innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

7.2.3 Phasenanalyse von mit Ni_3Ti -beschichteten Proben nach 6-stündiger Auslagerung in Methan-Wasserstoffgemisch bei 1223 K (950°C)

Die Ni_3Ti -Schicht ist bereits vollständig in TiC umgewandelt. In einer $5 \text{ }\mu\text{m}$ dünnen Oberflächenzone sind die Gitterparameter

γ -Mischkristall	$a_0 = 355.3 \pm 0.3 \text{ pm}$
MC-Karbid (=TiC)	$a_0 = 433.1 \pm 0.3 \text{ pm}$

M_3C_2 ist bereits nachweisbar. Die geringe Zahl der Beugungsreflexe ermöglicht jedoch keine Gitterparameterbestimmung.

Nach Entfernen einer ca. 50 μm dicken Oberflächenschicht durch elektrolytisches Ätzen werden folgende Phasen identifiziert:

γ -Mischkristall	$a_0 = 357.2 \pm 0.3 \text{ pm}$
kub. MC-Karbid	$a_0 = 444.8 \pm 0.3 \text{ pm}$
kub. M_{23}C_6 -Karbid	$a_0 = 1072.6 \pm 0.5 \text{ pm}$
kub. M_6C -Karbid	$a_0 = 1108.2 \pm 0.7 \text{ pm}$

Nach weiterem Ätzen bis in eine Tiefe von ca. 200 μm ist die Aufkohlungsfront erreicht. Dies wird dadurch angezeigt, daß sich die Gitterkonstante des γ -Mischkristalls dem ursprünglichen Wert der unbeeinflussten Legierung ($a_0 = 359.8 \text{ pm}$) nähert.

$$\gamma\text{-Mischkristall} \quad a_0 = 359.5 \pm 0.3 \text{ pm}$$

$$\text{M}_6\text{C-Karbid (kub.)} \quad a_0 = 1111 \pm 1 \text{ pm}$$

M_{23}C_6 -Karbid sind vorhanden, konnten aber röntgenographisch nicht gefunden werden.

In Tabelle 13 und Bild 39 ist die Änderung der Gitterkonstante nach schrittweiser elektrolytischer Ätzung in Abhängigkeit der Ätztiefe aufgetragen. Die Schrumpfung der Gitterkonstante ist im wesentlichen auf Chromverarmung zurückzuführen und somit ein indirektes Maß für den Aufkohlungsgrad.

Tabelle 13: Gitterkonstante des γ -Mischkristalls in Abhängigkeit der Ätztiefe einer mit Ni_3Ti beschichteten Inc 625-Probe nach 6-stündiger Auslagerung in CH_4/H_2 -Gemisch bei 1223 K (950°C)

Ätztiefe [μm]	Gitterkonstante a_0 [pm]	andere Phasen
0	355.3 ± 0.3	TiC , M_3C_2
25 ± 5	356.3 ± 0.3	MC , M_{23}C_6 (M_7C_3 ?)
50 ± 10	357.2 ± 0.4	MC , M_{23}C_6 , M_6C
100 ± 20	358.7 ± 0.3	MC , M_6C
150 ± 20	359.0 ± 0.4	MC , M_6C
200 ± 30	359.5 ± 0.3	M_6C

Graphische Darstellung in Bild 39

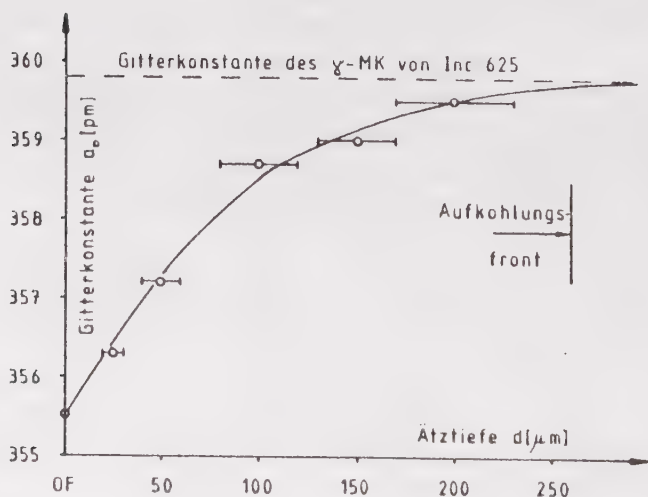


Bild 39: Gitterkonstante des γ -Mischkristalls in Abhängigkeit der Ätztiefe einer mit Ni_3Ti beschichteten Inc 625-Probe nach 6-stündiger Aufkohlung durch Methan-Wasserstoff-Gemisch bei 1223 K (950°C).

7.2.4 Phasenanalyse von mit Ni_3Ti beschichteten Proben nach 200-stündiger Auslagerung in Methanwasserstoffgemisch bei 1223 K (950°C)

Die beschichteten Proben sind wie unbeschichtete (siehe Abschnitt 7.2.2) völlig aufgekühlt. Eine Oberflächenzone von ca. 100 μm unterscheidet sich jedoch in der Zusammensetzung vom aufgekühlten Volumensmaterial durch einen hohen Titancarbidgehalt. Die Gitterparameter der Phasen in einer dünnen Oberflächenzone (ca. 5 μm) sind bei allen Proben (24 h bis 200 h):

γ -Mischkristall	$a_0 = 355 \pm 1 \text{ pm}$
MC-Karbid (= TiC)	$a_0 = 433.0 \pm 0.3 \text{ pm}$
M_3C_2 -Karbid (ort.)	$a_0 = 556 \pm 1 \text{ pm}$
	$b_0 = 285 \pm 1 \text{ pm}$
	$c_0 = 1157 \pm 2 \text{ pm}$

An der Oberfläche liegen γ -Mischkristall und M_3C_2 -Karbid nebeneinander vor. Bild 46 und 47 zeigen Auger-Punktanalysen der beiden Phasen. Das Cr_3C_2 -Karbid enthält Nickel und Molybdän. Der γ -MK ist extrem an Chrom und Molybdän verarmt. Titan kann an der Oberfläche nicht nachgewiesen werden. Die laterale Verteilung der Phasen auf der Probenoberfläche ist durch die Auger-Elementverteilungsbilder von Ni, C und Cr (Bild 49, 50, 51) wiedergegeben. Bild 48 zeigt im Sekundärelektronenbild die dazugehörige Morphologie.

Die tiefenaufgelöste Verteilung der Phasen in den 200 Stunden lang ausgelagerten, völlig aufgekühlten Proben wurde wieder durch stufenweises Ätzen und anschließende Röntgenbeugungsanalyse der Probenoberfläche und der pulverförmigen Isolate untersucht.

In ca. 40 μm Ätztiefe kann neben stark verarmtem γ -Mischkristall ($a_0 = 354.6 \pm 0.3 \text{ pm}$) und M_3C_2 ein kubisches Mischkarbid MC der ungefähren Zusammensetzung

$$\text{kub. } (\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})\text{C} \quad a_0 = 436.6 \pm 0.3 \text{ pm}$$

identifiziert werden. Der Mo-Gehalt wurde durch energiedispersive Analyse im Rasterelektronenmikroskop an Querschliffen festgestellt.

Nach 300 μm Tiefätzen entsprechen die Gitterparameter denen von unbeschichteten aufgekühlten Proben:

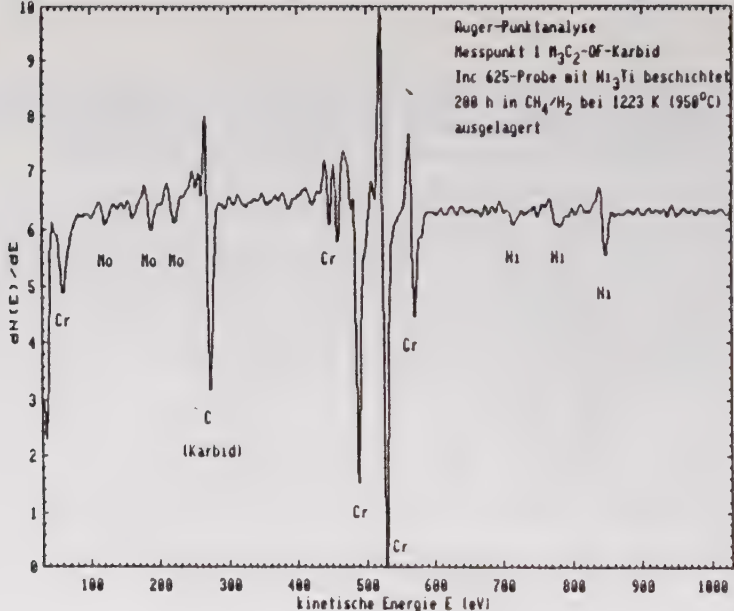


Bild 46: Auger-Punktanalyse der Oberfläche einer mit Ni_3Ti beschichteten Probe nach 200-stündiger Auslagerung in Methan-Wasserstoff-Gemisch. Meßpunkt 1 M_3C_2 -Karbid

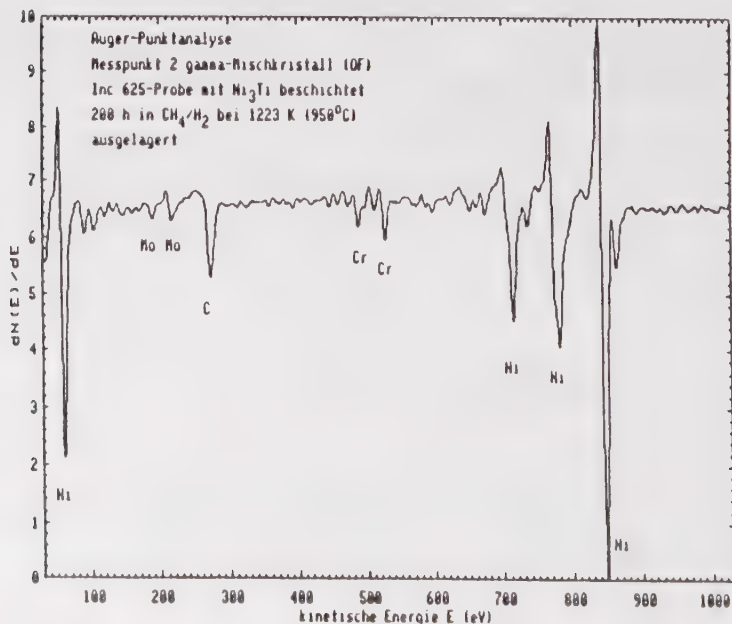


Bild 47: Auger-Punktanalyse (wie Bild 46).
Meßpunkt 2 γ -Mischkristall
An der OF wird kein Titan nachgewiesen!

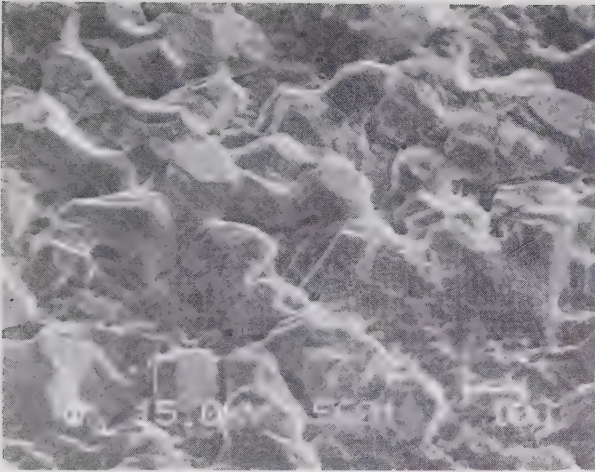


Bild 48: Sekundärelektronenbild der Oberfläche einer ursprünglich mit Ni_3Ti beschichteten Inc 625-Probe nach 200 Stunden Auslagerung in Methan-Wasserstoff-Gemisch bei 1223 K (950°C).
V = 3000X

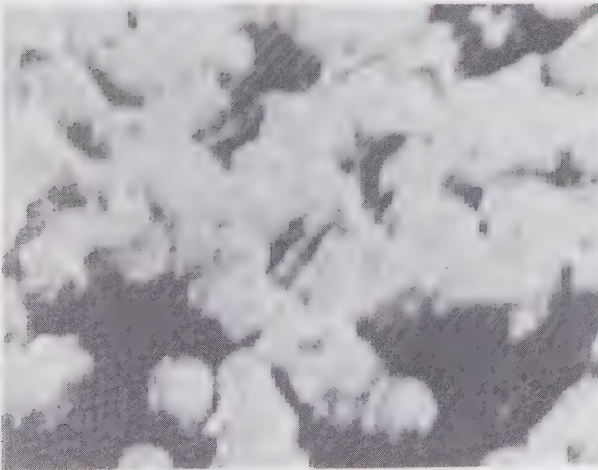


Bild 49: Auger-Elementverteilungsbild zu Bild 48
Nickel-Verteilung ($\text{Ni-L}_{3\text{VV}}$ -Linie)
V = 3000X

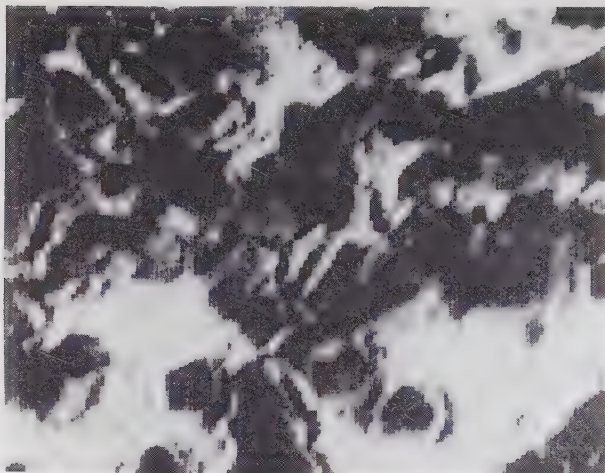


Bild 50: Auger-Elementverteilungsbild zu Bild 48
Kohlenstoff-Verteilung (C-KVV-Linie)
V = 3000X

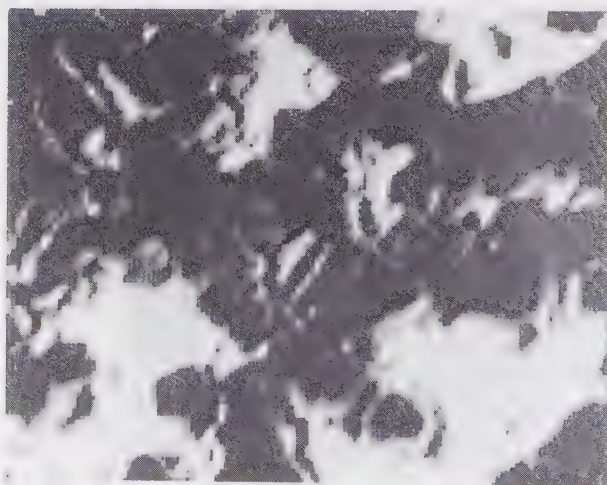


Bild 51: Auger-Elementverteilungsbild zu Bild 48
Chrom-Verteilung (Cr-L₃M₂₃V-Linie)
V = 3000X

γ -Mischkristall	$a_0 = 355.1 \pm 0.4 \text{ pm}$
MC-Karbid (= (Nb,Mo)C)	$a_0 = 443.6 \pm 0.5 \text{ pm}$
M_3C_2 -Karbid (ort.)	$a_0 = 555.6 \pm 0.6 \text{ pm}$
	$b_0 = 284.9 \pm 0.3 \text{ pm}$
	$c_0 = 1156.5 \pm 1.2 \text{ pm}$

7.2.5 Phasenanalyse von voroxidierten mit Ni_3Ti beschichteten Proben nach 200-stündiger Auslagerung in Methan-Wasserstoffgemisch bei 1223 K (950°C)

Es kann zu nicht voroxidierten beschichteten Proben nach 200-stündiger Aufkohlung kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Das Gefüge im Inneren der Legierung und in oberflächennahen Bereichen ist sehr ähnlich. An der Oberfläche haben die Phasen dieselben Gitterkonstanten wie die von nicht voroxidierten Proben:

γ -Mischkristall	$a_0 = 354 \pm 1 \text{ pm}$
MC-Karbid (= TiC)	$a_0 = 433 \pm 1 \text{ pm}$
M_3C_2 -Karbid (ort.)	$a_0 = 556 \pm 1 \text{ pm}$
	$b_0 = 285 \pm 1 \text{ pm}$
	$c_0 = 1157 \pm 2 \text{ pm}$

7.3 Auslagerungsversuche in Wasserstoff bei 1173 K (900°C)

7.3.1 Die Oxidation von Ni_3Ti -Schichten auf Inconel 625-Proben in feuchtem Wasserstoff bei 1173 K (900°C)

Die Massenzunahme Δm durch Sauerstoffaufnahme bei der Oxidation von Ni_3Ti -Schichten (8 μm) auf Inc 625-Substraten in feuchtem (5 ppm H_2O) Wasserstoff bei 1173 K (900°C) ist in Tabelle 14 und Bild 40 wiedergegeben. Die Oxidationsrate ist abhängig von der Probenposition im Reaktor. Das Reaktionsgas überstreicht die Proben in der Reihenfolge Position 1 bis 3. Zum Vergleich wurde zwischen Position 1 und Position 2 eine unbeschichtete Inc 625-Probe mitausgelagert.

Tabelle 14: Massenzunahme Δm bei der Oxidation von Ni_3Ti -Schichten auf Inconel 625 in feuchtem Wasserstoff ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5 \text{ Pa}$) bei 1173 K (900°C)				
Reaktionsdauer t [h]	Inc 625-Proben mit 8 μm Ni_3Ti -Schicht			Inc 625-Probe unbeschichtet
	Position 1 [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Position 2 [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Position 3 [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$]	
50	0.12	0.06	0.05	< 0.004
100	0.21	0.12	0.09	± 0
200	0.36	0.34	0.27	< 0.02
Graphische Darstellung in Bild 40				

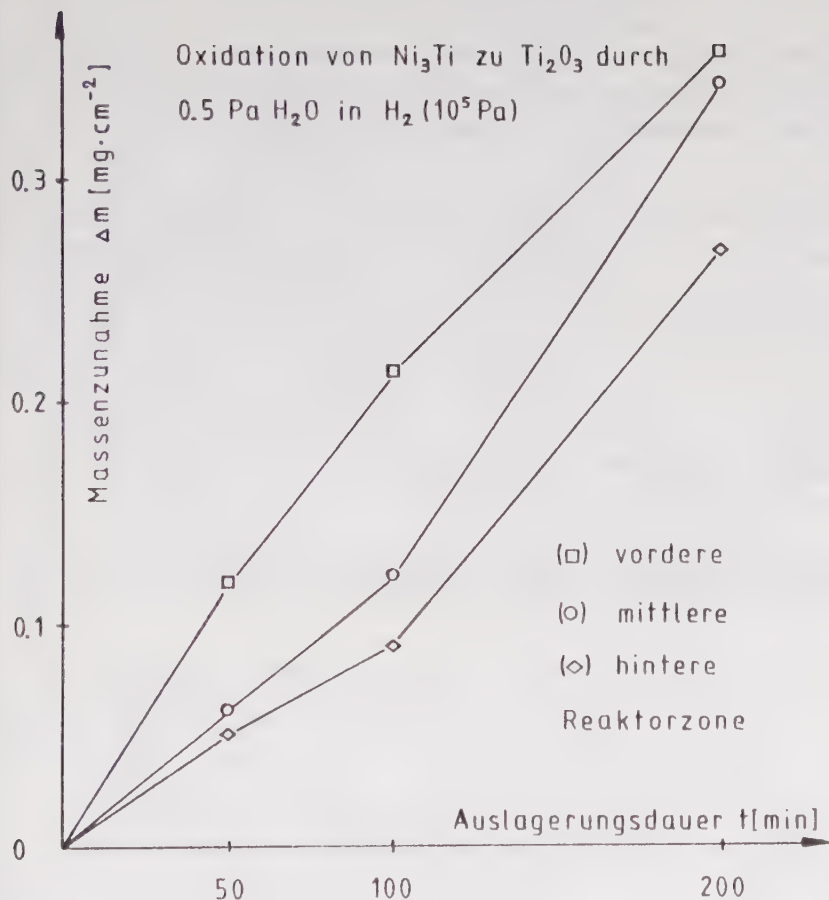


Bild 40: Massenzunahme Δm von mit Ni_3Ti -beschichteten Inconel 625-Proben durch Oxidation in feuchtem Wasserstoff bei 1173 K (900°C) in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer und Probenposition im Gasstrom.

7.3.2 Phasenanalyse der bei 1173 K (900°C) in feuchtem Wasserstoff oxidierten Ni_3Ti -Schichten

Die vor der Auslagerung metallisch graue Schichtoberfläche ist violett-schwarz. Bild 41 zeigt die Auger-Oberflächenanalyse einer 100 h ausgelagerten Probe. Es werden nach fallender Konzentration geordnet die Elemente

$$\text{O} > \text{Ti} > \text{C} > \text{Al}$$

nachgewiesen. An der Oberfläche liegt ein Titanoxid mit geringem Al-Gehalt vor. Das Kohlenstoffsignal stammt von der üblichen OF-Kontamination von an Luft hantierter Proben. Bemerkenswert ist, daß an der OF kein Nickel nachgewiesen werden kann.

Das halbquantitative Augertiefenprofil in Bild 42 klärt den Schichtaufbau. Die reine Titanoxidschicht ist ca. 2 μm dick. Darunter sind Nickel, Chrom und Molybdän angereichert. In einer Sputtertiefe von ca. 3 μm nähert sich die Zusammensetzung der der Ni_3Ti -Phase.

Die Röntgenbeugungsanalyse gibt Aufschluß darüber, um welche Phasen es sich handelt:

$\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ (hex.)	a_0	$= 513.8 \pm 0.3 \text{ pm}$	$c/a = 2.69$
	c_0	$= 1383.0 \pm 0.6 \text{ pm}$	
γ -Mischkristall	a_0	$= 360.0 \pm 0.5 \text{ pm}$	
Ni_3Ti (hex.)	a_0	$= 512.2 \pm 0.5 \text{ pm}$	$c/a = 1.63$
	c_0	$= 835.8 \pm 0.7 \text{ pm}$	

Zwischen der Ti_2O_3 -Deckschicht und der Ni_3Ti -Schicht befindet sich also eine Zwischenschicht aus γ -Mischkristall mit derselben Zusammensetzung des Grundmaterials (EDA, Gitterkonstante). Das Substratmaterial unter der Ni_3Ti -Schicht wird wegen der Schichtdicke von $> 8 \mu\text{m}$ durch die Röntgenbeugungsanalyse nicht miterfaßt.

Die Beugungsdiagramme der Proben nach 50- und 200-stündiger Auslagerung enthalten ebenfalls die Reflexe der Phasen Ti_2O_3 , γ -MK und Ni_3Ti , jedoch mit wechselnden Intensitäten. Mit zunehmender Reaktionsdauer steigen die Intensitäten der Beugungsreflexe des Oxids und des γ -MK. Gegenläufig dazu nimmt die Intensität der Ni_3Ti -Reflexe ab.

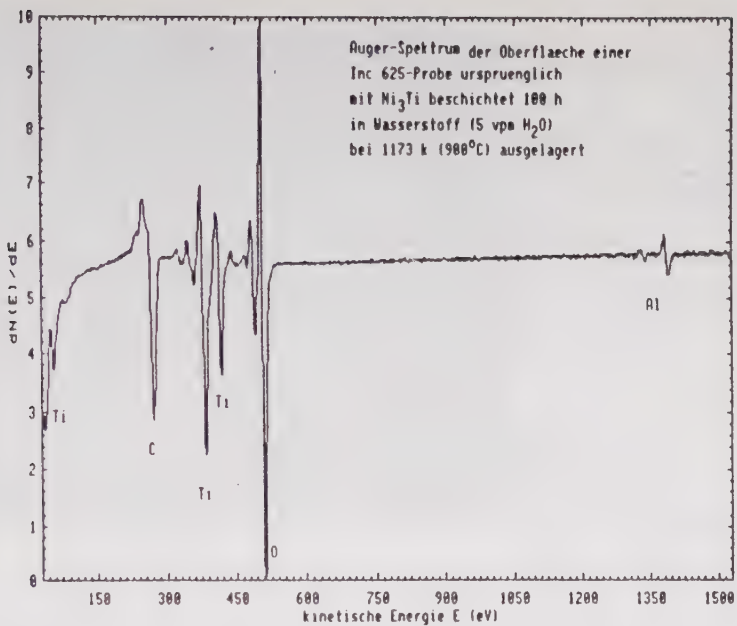


Bild 41: Augeranalyse der Oberfläche einer mit Ni_3Ti beschichteten Inc 625-Probe nach 100-stündiger Auslagerung in feuchtem Wasserstoff bei 1173 K (900°C).

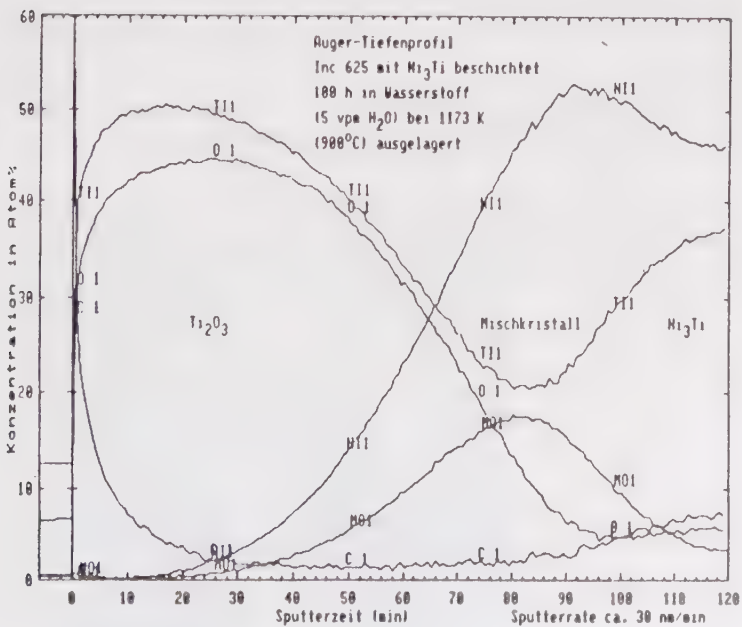


Bild 42: Auger-Tiefenprofil der oberflächennahen Schicht der Probe von Bild 41 (Sputterrate ca. 30 nm/min).

7.4 Auslagerungsversuche in PNP-Helium

7.4.1 Ni₃Ti-Schichten auf Inc 625 und Referenzproben nach 100 Stunden Auslagerung in PNP-Helium bei 1223 K (950°C) und 1323 K (1050°C)

Nach 100-stündiger Auslagerung in PNP-He bei 1223 K (950°C) kann keine Veränderung der Ni₃Ti-Schicht festgestellt werden:

Ni ₃ Ti	$a_0 = 512.7 \pm 0.3 \text{ pm}$	$c/a = 1.63$
	$c_0 = 835.5 \pm 0.4 \text{ pm}$	
γ -Mischkristall	$a_0 = 360.0 \pm 0.3 \text{ pm}$	

Die Probekörper erfahren keine Massenänderung.

Dagegen bildet sich auf unbeschichteten Inc 625-Proben eine ca. 1 μm starke Mischschicht aus kubischem η -Kärbid und hexagonalem Sesquioxid:

γ -MK	$a_0 = 359.7 \pm 0.3 \text{ pm}$	$c/a = 2.73$
kub. η -Mo ₃ Ni ₃ C*	$a_0 = 1112 \pm 1 \text{ pm}$	
hex. (Cr, Ti) ₂ O ₃ **	$a_0 = 500.4 \pm 0.3 \text{ pm}$	
	$c_0 = 1367 \pm 1 \text{ pm}$	

Auf unbeschichtetem Inc 617 bildet sich eine 100 nm dicke Oberflächenschicht aus Al₂O₃ mit Ti- und Cr-haltigen Kärbidauslagerungen.

Die Auslagerungsatmosphäre wirkt auf typische Kärbidbildner aufkohlend. So werden metallische Tantal- und Chromproben nicht oxidiert, sondern oberflächlich in Kärbid umgewandelt:

Tantal	kub. Ta	$a_0 = 330.9 \pm 0.3 \text{ pm}$	$c/a = 1.59$
	kub. TaC	$a_0 = 446.5 \pm 0.3 \text{ pm}$	
	hex. Ta ₂ C	$a_0 = 311.3 \pm 0.3 \text{ pm}$	
		$c_0 = 495.1 \pm 0.5 \text{ pm}$	
Chrom	kub. Cr ₂₃ C ₆	$a_0 = 1066.6 \pm 0.7 \text{ pm}$	

* Phasenzusammensetzung aus Gitterparameter und Auger-Analyse

** nach Augeranalyse ca. 10 mol% Ti₂O₃

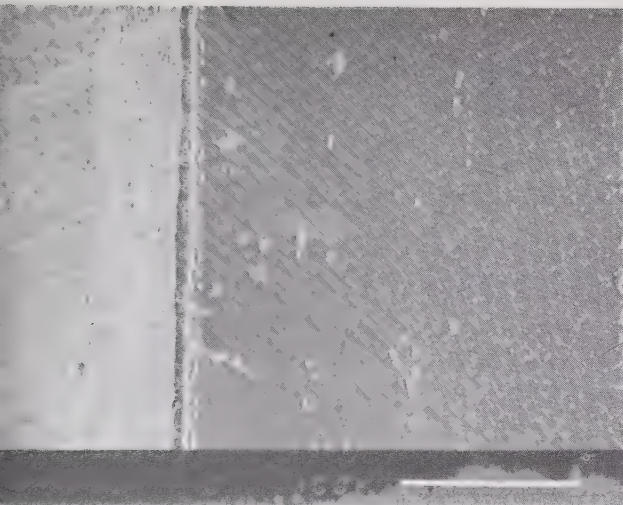


Bild 43:

Sekundärelektronenbild
des Querschliffs einer
 Ni_3Ti -Schicht auf Inc
625 nach 100 h Auslage-
rung in PNP-Helium bei
1323 K (1050°C).

V = 300X

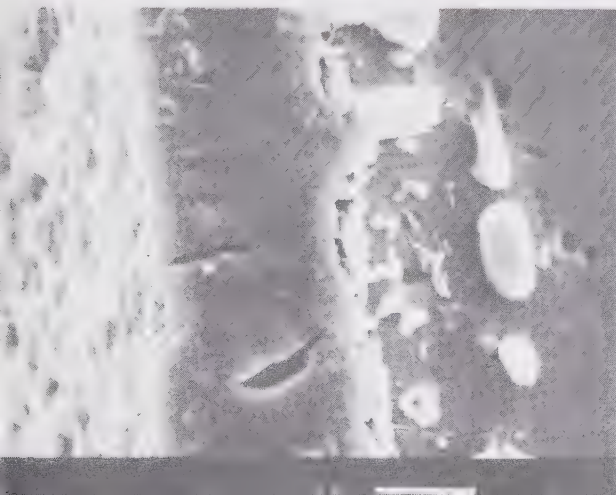
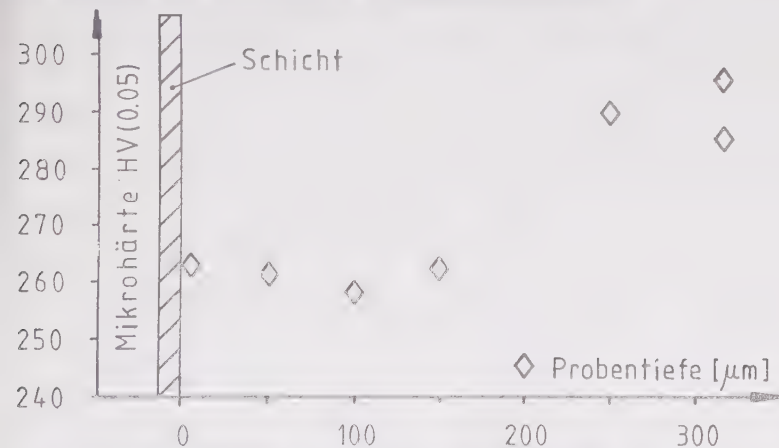


Bild 44:

Mikrohärte der Substrat-
legierung unterhalb der
 Ni_3Ti -Schicht von Bild 43

V = 300X

Bild 45:

Detail aus Bild 43

V = 5000X

Nach 100 Stunden Auslagerung in PNP-He bei noch höherer Temperatur von 1323 K (1050°C) hat ebenfalls noch keine Oxidation der Ni_3Ti -Schichten stattgefunden. Im Oberflächen-Röntgenbeugungsdiagramm treten jedoch zusätzliche Linien einer kubischen MC-Karbidphase auf.

$$\text{MC-Karbid} \quad a_0 = 437 \pm 1 \text{ pm}$$

Durch Auger-Punktanalysen von Karbidausscheidungen unterhalb der Ni_3Ti -Schicht an einem Querschliff (Bild 45) wurde festgestellt, daß es sich um titanreiches (Ti, Mo) C handelt.

Bilder 43 und 45 zeigen Schliffbilder der Ni_3Ti -Schicht mit einem darunterliegenden Saum von MC-Karbiden. Die Legierung ist durch die Karbidbildung bis in eine Tiefe von ca. 200 μm entkohlt, wodurch die geringere Mikrohärtigkeit (HV 0.05) des Materials in diesem Bereich bedingt ist (Bild 44).

7.4.2 Ni_3Ti -Schicht auf Inconel 617-Proben nach 500 Stunden Auslagerung in PNP-Helium bei 1223 K (950°C)

Nach 500 Stunden Auslagerung in PNP-Helium ist die Ni_3Ti -Schicht teilweise zu Ti_2O_3 oxidiert. Neben den Röntgenbeugungsreflexen der beiden hexagonalen Phasen treten schwache Reflexe von kubischem Titankarbid auf. Es wird vermutet, daß sich TiC durch Reaktion des Legierungskohlenstoffs mit der Ni_3Ti -Schicht an der Phasengrenze zur Legierung gebildet hat.

7.4.3 Ni₃Ti-Schicht auf Inconel 625-Proben und Referenzproben nach 3000 Stunden Auslagerung in PNP-Helium bei 1223 K (950°C)

Die Oberfläche der mit Ni₃Ti beschichteten Proben ist blauschwarz. Die Auger-analyse der Oberfläche (Bild 52) ergibt, daß die Probe mit einer sehr reinen Titanoxiddeckschicht überzogen ist. Das C-Signal stammt von der üblichen Luft-Kontamination, das Ar-Signal von beim Sputtern der OF implantierten Ar⁺-Ionen. Wichtig ist, daß an der OF kein Nickel nachgewiesen wird.

Die 3-5 µm dicke Oxidschicht besteht aus phasenreinem Ti₂O₃:

$$\text{Ti}_2\text{O}_3 \text{ (hex.)} \quad a_0 = 513.8 \pm 0.3 \text{ pm}$$

$$c_0 = 1383.0 \pm 0.6 \text{ pm}$$

Der darunterliegende γ-Mischkristall entspricht in seiner Zusammensetzung der unbeeinflussten Legierung

$$\gamma\text{-MK} \quad a_0 = 359.7 \pm 0.2 \text{ pm}$$

Unter der Ti₂O₃-Oxidschicht befindet sich ein 10-20 µm breiter Saum von perl schnurartig aufgereihten Mo-haltigen TiC-Karbiden. Vereinzelt treten in dieser Zone auch kleine Al₂O₃-Ausscheidungen auf.

Dieser Befund ist für Proben, die 3000 Stunden in relativ feuchtem PNP-Helium ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \text{ Pa}$) und in trockenem PNP-Helium ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05 \text{ Pa}$) ausgelagert wurden, gleich.

Unter gleichen Bedingungen mitausgelagerte unbeschichtete Inconel 625-Proben und metallische Chromproben zeigen jedoch in feuchter und trockener PNP-Atmosphäre unterschiedliche Korrosionserscheinungen.

- Inc 625 bildet in rel. feuchtem PNP-Helium eine nicht schützende, gemischte Deckschicht aus Cr-, Ti-Sesquioxid und Karbiden, ähnlich wie in Abschnitt 7.4.1 beschrieben. Die OF-Korrosionsschicht der Chromproben ist hellgrün und enthält neben Cr₂O₃ auch Cr₂₃C₆.

- in sehr trockenem PNP-Helium ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05 \text{ Pa}$) bildet Inc 625 eine heterogene OF-Schicht aus Ti_2O_3 , Al_2O_3 und $\eta\text{-M}_6\text{C}$ -Karbid

$\gamma\text{-MK}$	$a_0 = 360.0 \pm 0.2 \text{ pm}$	
kub. $(\text{Mo}_3\text{Ni}_3) \text{ C}$	$a_0 = 1111 \pm 1 \text{ pm}$	
hex. Ti_2O_3	$a_0 = 513 \pm 1 \text{ pm}$	$c/a = 2.69$
	$c_0 = 1382 \pm 2 \text{ pm}$	
hex. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		

Das Sekundärelektronenbild des Probenquerschliffs (Bild 53) zeigt unter der Deckschicht eine ca. $30 \mu\text{m}$ tiefe Zone innerer Oxidation mit Al_2O_3 und Karbidausscheidungen.

Die Chromprobe ist metallisch blank. Sie ist mit einer im Mittel $15 \mu\text{m}$ starken Schicht aus phasenreinem Cr_{23}C_6 überzogen (Bild 54):

$$\text{kub. } \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \quad a_0 = 1065.6 \pm 2.0 \text{ pm}$$

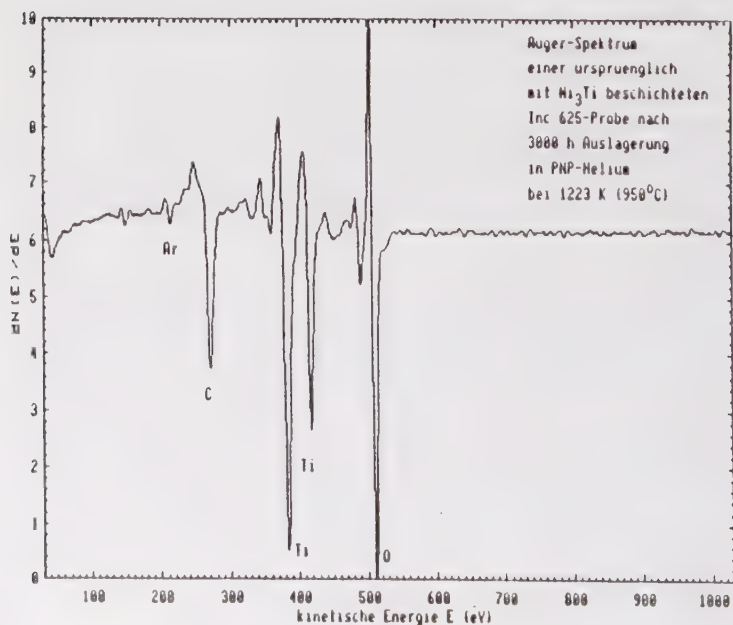


Bild 52: Augeranalyse der Oberfläche einer ursprünglich mit Ni_3Ti beschichteten Inc 625-Probe nach 3000 Stunden Auslagerung PNP-Helium bei 1223 K (950°C).

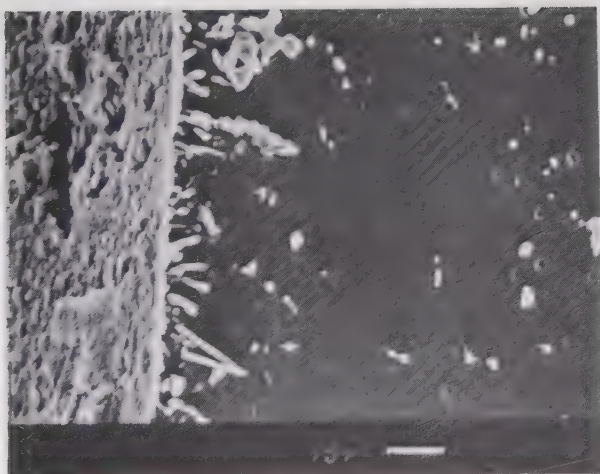


Bild 53: Sekundärelektronenbild eines Querschliffs der Korrosionsschicht einer unbeschichteten Inc 625-Probe nach 3000-stündiger Auslagerung in PNP-Helium niedriger Feuchte bei 1223 K (950°C). $V = 1000X$

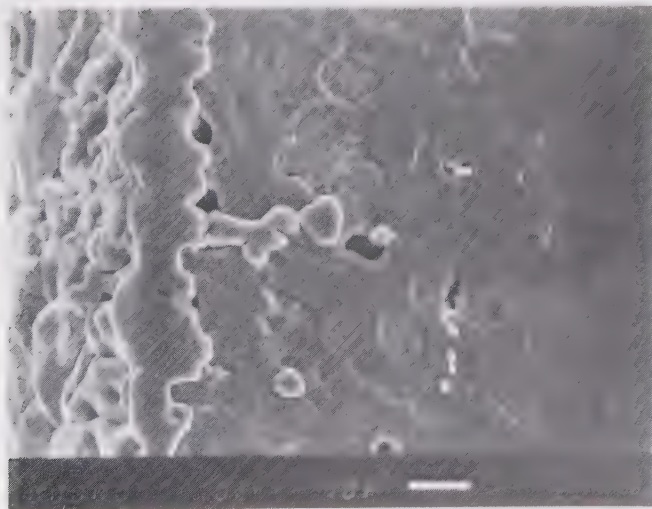


Bild 54: Sekundärelektronenbild eines Querschliffs der Korrosionsschicht einer Chromprobe im gleichen Versuch von Bild 53. Es hat sich eine geschlossene $Cr_2_3C_6$ -Schicht gebildet. $V = 1000X$

8. Diskussion

8.1 Ni₃Ti-CVD-Schichten

Nickel reagiert bei Temperaturen oberhalb 1050 K mit Titan-tetrachlorid-haltiger Wasserstoffatmosphäre nach Gleichung



unter Schichtausbildung zu Ni₃Ti, einer intermetallischen Phase mit hexagonaler Kristallstruktur und kleiner Phasenbreite. Ni₃Ti Raumgruppe P6₃/mmc hexagonal dichte Packung mit Schichtfolge ABAC

$$\begin{aligned} a_0 &= 512.2 \pm 0.3 \text{ pm} \\ c_0 &= 837.0 \pm 0.4 \text{ pm} \end{aligned} \quad c/a = 1.63$$

Literaturwerte:

$$\begin{aligned} a_0 &= 510.1 \\ c_0 &= 830.7 \end{aligned} \quad c/a = 1.63 \text{ (L80)}$$

$$\begin{aligned} a_0 &= 510.8 \pm 0.3 \text{ pm} \\ c_0 &= 832.4 \pm 0.3 \text{ pm} \end{aligned} \quad c/a = 1.63 \text{ (L79)}$$

Ni₃Ti steht bei 1200 K mit einer festen Lösung von 11 at% Titan in Nickel thermodynamisch im Gleichgewicht (L79).

Die Gasphasenzusammensetzung kann beim Beschichtungsvorgang über weite Bereiche variieren:

$$\begin{aligned} 0.001 &< x_{\text{TiCl}_4} < 0.05 \\ 0.2 &< x_{\text{H}_2} < 1 \end{aligned}$$

Eine Erniedrigung des Reaktionsdrucks würde die Reaktion thermodynamisch begünstigen. Da es jedoch galt, einen möglichst einfachen CVD-Prozeß zu erarbeiten, wurden die Untersuchungen auf Versuche bei Normaldruck beschränkt.

Bei einer Abscheidetemperatur von 1273 K (1000°C) erzielt man in Wasserstoffatmosphäre mit 1.0 Vol% TiCl_4 nach einer Stunde Beschichtungsdauer Schichtdicken von 30 μm . Das Zeitgesetz des Schichtwachstums ist parabolisch (Bild 28, 29):

$$\Delta m_{\text{Ti}} = 0.555 \cdot t^{0.57} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \quad *$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Ni_3Ti -Bildung (Bild 30) kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Sie beträgt im Mittel $E_a = 73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Mit Hilfe der Berechnungsgrundlagen aus Abschnitt 6.1 wurde der Interdiffusionskoeffizient für die gegenläufige Diffusion von Nickel und Titan durch eine Ni_3Ti -Schicht im Temperaturbereich $1050 \text{ K} < T < 1300 \text{ K}$ bestimmt:

$$D = 1.77 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot e^{-\frac{147 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{R \cdot T}}$$

Der Diffusionskoeffizient von Titan im Nickelmischkristall $\text{Ni}(\text{Ti})$ wurde aus der Eindringtiefe von Titan (Bild 34) in das Substratmaterial bei Beschichtung von Nickel bei 1173 K (900°C) bestimmt:

$$D_{\text{Ti}} = 6.8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (T = 1173 \text{ K})$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Titan in einer Nickelmatrix ist um 1 bis 2 Größenordnungen niedriger als die aus dem Schichtwachstum berechnete Interdiffusionsgeschwindigkeit. Es wird angenommen, daß die Diffusionsmechanismen im hexagonal dicht gepackten Ni_3Ti -Kristall und im kubisch dicht gepackten Ni-Mischkristall, und somit die Diffusionsgeschwindigkeiten, ähnlich sind.

* Aufgrund der Streuung der Meßpunkte in der doppelt logarithmischen Auftragung der Ni_3Ti -Wachstumskurve (Bild 29) erscheint es problematisch, zwei verschiedene Zeitgesetze $\Delta m \sim t^{0.73}$ für Schichtdicken unter 20 μm und darüber $\Delta m \sim t^{0.35}$ (Ausgleichsgeraden (1.1) und (1.2) in Bild 29) abzuleiten. Das zu Beginn der Reaktion eher lineare Wachstum könnte auf ein zu niedriges Titanangebot aus der Gasphase zurückzuführen sein.

Folgerichtig wird das Ni_3Ti -Schichtwachstum im wesentlichen durch die Diffusion des Nickels von der Phasengrenze $\text{Ni}_3\text{Ti}/\text{Ni}(\text{Ti})$ zur Phasengrenze $\text{Ni}_3\text{Ti}/\text{Ti}$ -haltige Gasphase bestimmt.*

Diese These wird durch die Beobachtungen bei Ni_3Ti -Beschichtungen von Nickelbasislegierungen gestützt. Unmittelbar unterhalb von Ni_3Ti -Schichten auf der Legierung Inconel 625 (62 Ni 25 Cr 5.6 Mo 2.6 Nb) befindet sich eine Zone, die stark an Nickel verarmt ist, während die Legierungselemente Chrom und Molybdän relativ angereichert sind. Titan ist in diesen Bereich nur geringfügig eindiffundiert (Bild 35). Chrom ist direkt an der Ni_3Ti -Bildung nicht, Molybdän nur unwesentlich beteiligt.

Durch den hohen Verbrauch an Nickel bei der Ni_3Ti -Bildung wird die Löslichkeitsgrenze des γ -Mischkristalls für Chrom und Molybdän überschritten und es scheidet sich in einer schmalen Zone unter der Ni_3Ti -Schicht die tetragonale σ -(Mo,Cr,Ni)-Phase aus. Das Ausmaß der σ -Phasenbildung kann durch die Ni_3Ti -Schichtwachstumsgeschwindigkeit via Gasphasenzusammensetzung und Abscheidetemperatur kontrolliert werden.

Folgt auf den Beschichtungsprozeß eine zusätzliche Wärmebehandlung, wird durch Diffusionsausgleich mit dem großen Legierungsvolumen die σ -Phase teilweise in γ -Mischkristall und Karbide zurückgebildet (Bild 43-45).

Auch während des relativ kurzen Beschichtungsprozesses reagiert der Legierungskohlenstoff (0.25 at%) mit dem Titan im Bereich nahe der Phasengrenze Ni_3Ti -Schicht/Legierung zu Titankarbid.

Bild 55-58 zeigen in natura und schematisch im Querschliff den Schichtaufbau einer Ni_3Ti -Schicht auf der Legierung Inconel 625. In Bild 58 sind die Diffusionsvorgänge während der Beschichtung und anschließender Wärmebehandlung aufgrund der Wechselwirkung der Ni_3Ti -Schicht mit der Legierungsmatrix dargestellt.

Unterhalb der dicht geschlossenen Ni_3Ti -Schicht befindet sich eine Zwischenschicht aus plattenförmigen Ni_3Ti -Kristallen, σ -Ausscheidungen und feindispersen Titankarbidausscheidungen. Größere Karbidausscheidungen in Schicht-

* In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß unter Ni_3Ti -Schichten weder auf Nickel noch auf Nickelbasislegierungen Kirkendallocher beobachtet werden.

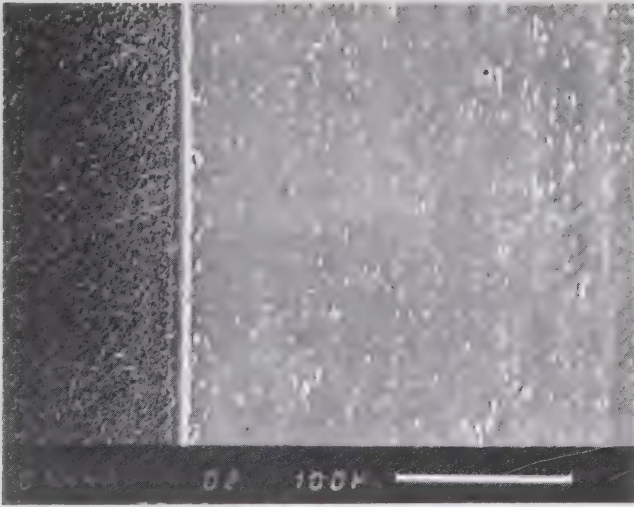


Bild 55: Sekundärelektronenbild eines Querschliffs einer Ni_3Ti -Schicht auf der Legierung Inconel 625.
V = 300X

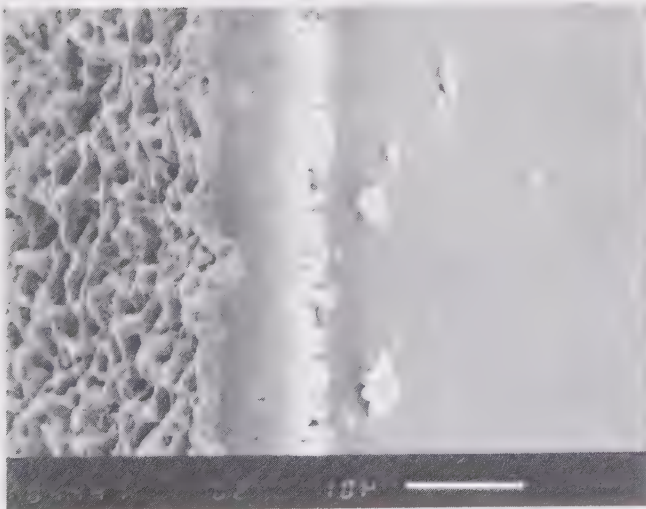


Bild 56: Detail aus Bild 55.
V = 2000X

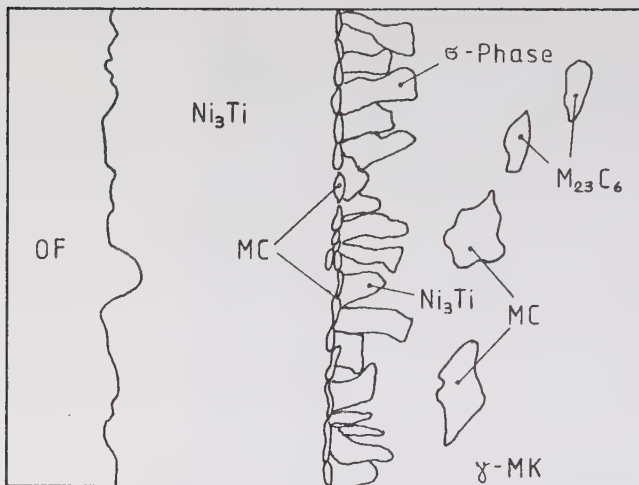
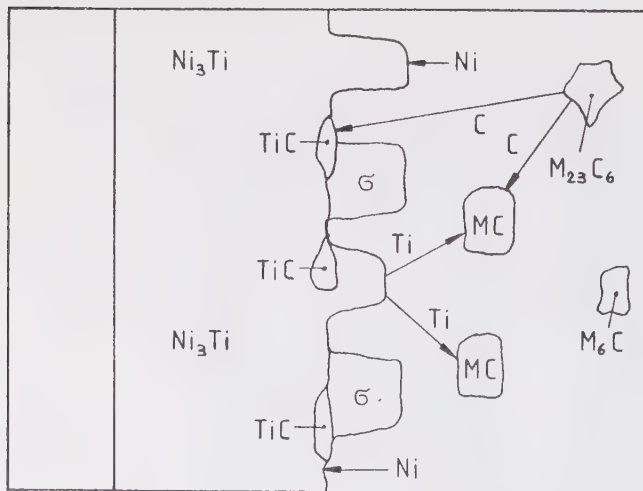


Bild 57: Legende zu Bild 56

Bild 58: Schematische Darstellung des Ni₃Ti-Schichtaufbaus auf Inc 625 und der Diffusionsvorgänge während der Beschichtung und anschließender Temperung.

nähe sind kubische (Ti,Mo)C-Karbide. Die thermodynamisch außerordentlich stabilen MC-Karbide bilden sich nach Gleichung G22 und G25 (Abschnitt 5.5) vorwiegend aus $M_{23}C_6$ -Karbiden, womit eine allerdings nur geringfügige Entkohlung der Legierung verbunden ist (Bild 43-45).

Die Ni_3Ti -Schichtwachstumsgeschwindigkeit auf Nickelbasislegierungen ist natürlich entsprechend dem reduzierten Nickelgehalt niedriger als auf reinem Nickel als Substratmaterial (Bild 31-33). Enthält die Legierung Kobalt, werden entsprechend dem Co-Gehalt Nickelpositionen im Ni_3Ti -Kristallgitter durch Kobalt diadoch ersetzt. Der Kobaltgehalt hat keinen signifikanten Einfluß auf die Schichtwachstumsgeschwindigkeit (vgl. Beschichtung von Inc 625 und Inc 617 in Bild 32).

Liegt der Ni- und Co-Gehalt einer Legierung unterhalb einer Grenzkonzentration, ist eine Ni_3Ti -Schichtbildung nicht mehr möglich. Experimentell wurde unter Standardabscheidebedingungen (Abschnitt 7.1.1) gefunden, daß die Grenzkonzentration bei etwa 30 at% Nickel (+ Kobalt) liegt (Bild 33)*. Dieser Befund stimmt sehr gut mit einer genauen thermodynamischen Berechnung der freien Reaktionsenergie ΔG der Ni_3Ti -Schichtbildung bei 1173 K in Abhängigkeit des Nickelgehalts verschiedener Substratmaterialien unter gegebenen Beschichtungsbedingungen überein (Bild 59).

* Auf Incoloy 800H (30 at% Ni) läßt sich nach einem Ni_3Ti -Beschichtungsversuch unter Standardbedingungen ($T = 1173 \text{ K}$, $x_{TiCl_4} = 0.01$) kein Ni_3Ti nachweisen.

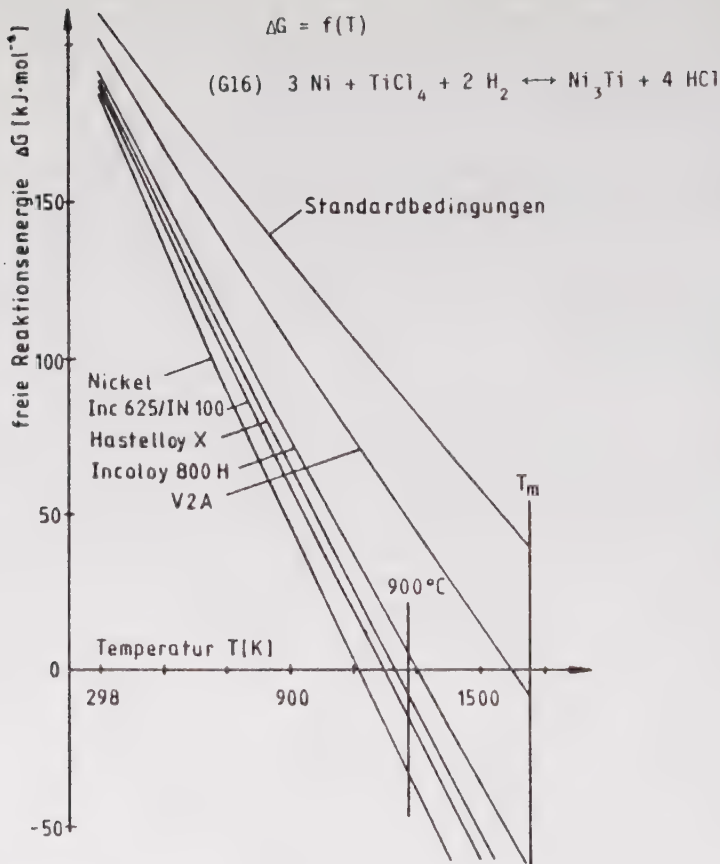


Bild 59: Freie Reaktionsenergie der Ni_3Ti -Bildung in Abhängigkeit des Nickelgehalts der Substratlegierung bei Standardabscheidebedingungen.

8.2 Aufkohlung von mit Ni_3Ti beschichteten und unbeschichteten Legierungsproben in Methan/Wasserstoff-Gemisch bei 1223 K (950°C)

Die Zusammensetzung des CH_4/H_2 -Gemisches (1.5 : 98.5) wurde so gewählt, daß die Kohlenstoffaktivität $a_{\text{C}} = 1$ ist, d.h. daß Kohlenstoffabscheidung thermodynamisch möglich ist. Da die Zersetzung von Methan kinetisch gehemmt ist, hängt das Ausmaß der Kohlenstoffabscheidung von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben ab. Metallische Oberflächen katalysieren die Methanzerersetzung.

Unbeschichtete Legierungsproben (z.B. Inconel 625) der Abmessungen $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ werden unter diesen Bedingungen im Laufe von 200 Auslagerungsstunden vollständig aufgekühlt. D.h., daß alle Legierungsbestandteile, die thermodynamisch stabile Karbide bilden wie Cr, Mo, Nb, Ti, aus dem γ -Mischkristall entfernt werden. Die Proben sind entlang ursprünglicher Austenitkorngrenzen mit einem dichten Netz aus voluminösen Chromkarbidausscheidungen durchsetzt.

Chrom wird über M_{23}C_6 , M_7C_3 schließlich zu Cr_3C_2 aufgekühlt. Mo, Nb und Ti liegen als feine MC-Mischkarbidausscheidungen kristallographisch orientiert in den verbleibenden stark verarmten Austenitkörnern vor.*

Gegenüber diesen extremen Auslagerungsbedingungen sind auch Ni_3Ti oder Ti_2O_3 nicht mehr stabil. Dies wird verständlich, wenn man das thermodynamische Phasenstabilitätsdiagramm von Ni_3Ti für 1223 K (950°C) in Bild 60 betrachtet. Die aus der Gaszusammensetzung berechnete Kohlenstoffaktivität und der Sauerstoffpartialdruck liegen im Stabilitätsbereich von TiC. D.h., daß sowohl Ni_3Ti - wie Ti_2O_3 -Schichten vollständig in TiC umgewandelt werden.

Der experimentelle Befund bestätigt diese Vorhersage. Die Massenzunahme von beschichteten Proben in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer (Bild 38) unterscheidet sich nicht signifikant von der unbeschichteter Proben. Entsprechend ist das Korrosionsbild im Inneren der beschichteten Legierungsproben dasselbe.

* Die Aufnahme von Kohlenstoffdiffusionsprofilen in Legierungen ist wegen des heterogenen Gefüges analytisch schwierig zu bewerkstelligen. Da aber die Gitterkonstante des γ -Mischkristalls empfindlich auf Zusammensetzungsänderungen reagiert und bei Aufkohlung dem Mischkristall Chrom und Molybdän entzogen wird, ist die Gitterkonstante des γ -Mischkristalls ein indirektes Maß für den Aufkohlungsgrad. Es wird daher vorgeschlagen, die in dieser Arbeit angewandte Technik des sukzessiven elektrochemischen Tiefätzens (siehe Anhang S.) und anschließender Röntgenbeugungsanalyse zur Aufnahme von Aufkohlungsprofilen anzuwenden. Bild 39 gibt ein in dieser Technik erstelltes Diffusionsprofil wieder.

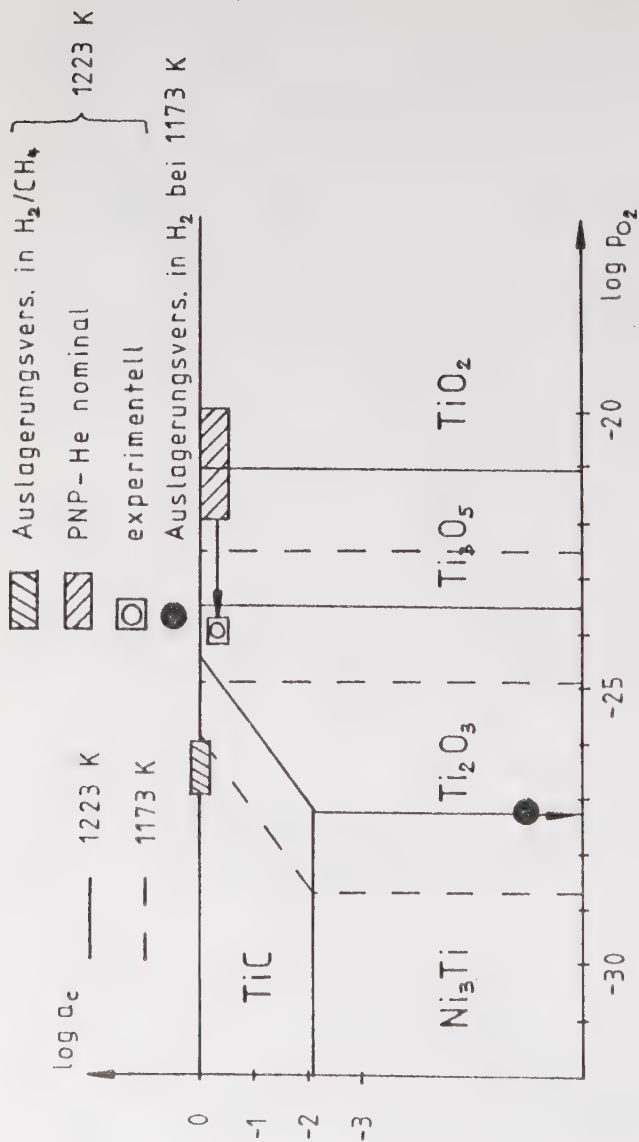


Bild 60: Phasenstabilitätsdiagramm von Ni_3Ti gegenüber Oxidation und Aufkühlung bei 1173 K (900°C) und 1223 K (950°C) und Lage der verschiedenen Auslagerungsatmosphären

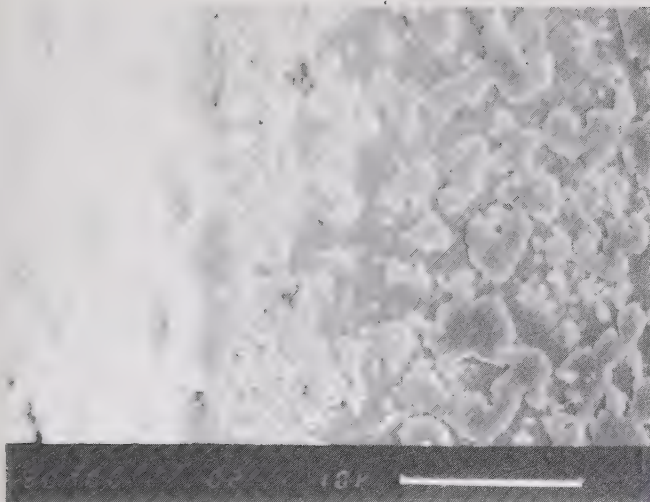


Bild 61: Sekundärelektronenbild des Querschliffs einer ursprünglich mit Ni_3Ti beschichteten Inc 625-Probe nach 100-stündiger Aufkohlung in CH_4/H_2 -Gemisch bei 1223 K (950°C). $V = 3000\times$



Bild 62: Legende zu Bild 61

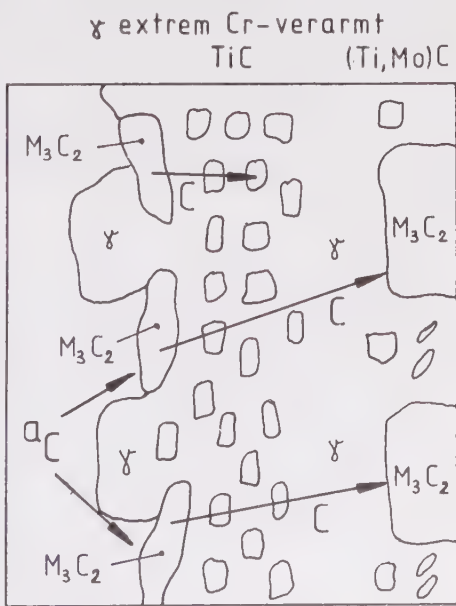


Bild 63: Schematische Darstellung des Gefüges in Oberflächennähe der Probe von Bild 61 und der Diffusionsvorgänge während Aufkohlung

Lediglich im oberflächennahen Bereich der ursprünglichen Beschichtung sind Titankarbidausscheidungen stark angereichert (Bild 61-63). Die Tatsache, daß sich keine geschlossene TiC-Deckschicht ausbildet, sondern vielmehr überwiegend Chromkarbid und Nickel an der Oberfläche angereichert sind (Bild 46-51) läßt auf den Diffusionsmechanismus schließen. Bei der Umsetzung von Ni_3Ti zu TiC wird Nickel freigesetzt. Kohlenstoff diffundiert bevorzugt durch bereits vorhandene Karbidkörner in die Legierung ein. Das an der Oberfläche freigesetzte Nickel sättigt sich mit Chrom aus der Legierung. Ist das vorhandene Titan quantitativ in TiC umgewandelt, wird das Chrom des Mischkristalls aufgekühlt. Daher findet man nach vollständiger Aufkohlung an der Oberfläche Cr_3C_2 und Restaustenit.

8.3 Oxidation von Ni_3Ti in feuchtem Wasserstoff bei 1173 K (900°C)

Zur Untersuchung des Oxidationsmechanismus von Ni_3Ti -Schichten wurden Versuche in Wasserstoffatmosphäre mit einem Wassergehalt von 5 vpm in der kleinen Auslagerungsapparatur bei 1173 K (900°C) durchgeführt. Die Gaszusammensetzung liegt im Phasenstabilitätsdiagramm von Ni_3Ti (Bild 60) mitten im Stabilitätsgebiet von Ti_2O_3 , weshalb Oxidation von Ni_3Ti zu erwarten ist.

Die Massenzunahme der Proben (Abmessungen 10x10x1 mm) durch Oxidation in Abhängigkeit der Reaktionsdauer und vom Probenort im Reaktor ist in Bild 40 dargestellt.

Die Ursache für die anfänglich niedrigere Oxidationsgeschwindigkeit der im Gasstrom in zweiter und dritter Position angeordneten Proben ist auf den in Abschnitt 6.4 beschriebenen Abreicherungseffekt des Reaktionsgases zurückzuführen. Die im Gasstrom in erster Position angeordnete Probe reduziert durch ihren Verbrauch an Sauerstoff trotz der hohen Gasstromgeschwindigkeit von $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ den H_2O -Gehalt des Reaktionsgases so stark, daß die Oxidationsrate der folgenden Proben signifikant niedriger ist. Erst wenn die Ni_3Ti -Schicht der vorderen Probe fast vollständig oxidiert ist, und somit kein Wasser mehr verbraucht wird, steigt die Oxidationsrate der folgenden Proben deutlich.

Auf allen Proben wird neben Ni_3Ti mit Röntgenbeugung das hexagonale Sesquioxid Ti_2O_3 nachgewiesen:

$$\begin{array}{ll} \alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3 & a_0 = 514 \pm 0.5 \text{ pm} \\ & c_0 = 1383 \pm 1 \text{ pm} \end{array} \quad c/a = 2.69$$

In keinem Fall bilden sich Ti_3O_5 oder gar TiO_2 . An der Oxidoberfläche der Proben können mit Augeranalyse weder Nickel noch andere Legierungselemente nachgewiesen werden (Bild 41,42).

Bild 64, 67 und 70 zeigen in Sekundärelektronenbildern Querschliffe von mit Ni_3Ti beschichteten Proben nach 50-, 100- und 200-stündiger Oxidation in feuchtem Wasserstoff. Die Proben befanden sich jeweils in erster Position im Gasstrom des Auslagerungsreaktors. Bild 65, 68 und 71 erklären die Phasenverteilung in den dazugehörigen Sekundärelektronenbildern. Der Schichtaufbau und Diffusionsvorgänge während der Oxidation sind schematisch in Bildern 66, 69 und 72 dargestellt.

Die Bildfolge zeigt den Ablauf der Oxidation von Ni_3Ti in 3 verschiedenen Stadien. Zunächst bildet sich auf der Ni_3Ti -Oberfläche eine geschlossene Ti_2O_3 -Oxidschicht. Das bei der Oxidation freiwerdende elementare Nickel sammelt sich inselartig an der Phasengrenze der Oxidschicht zur Ni_3Ti -Schicht. Nach Fortschreiten der Oxidation wachsen die Nickelinseln zusammen und bilden zwischen Oxidschicht und Ni_3Ti -Schicht eine geschlossene Zwischenschicht (Bild 67-69). Interessanterweise hat die Zwischenschicht dieselbe Zusammensetzung wie der γ -Mischkristall der Legierung. Da in diesem Stadium der Oxidation keine direkte Verbindung zwischen der Nickelzwischenschicht und dem Grundwerkstoff besteht und andererseits die Löslichkeit von Chrom und Molybdän in der trennenden Ni_3Ti -Schicht gering ist, kann der Konzentrationsausgleich nur durch Diffusion von Cr und Mo entlang Ni_3Ti -Korngrenzen erfolgen (Bild 69). Auch für weiteres Wachstum der Ti_2O_3 -Schicht muß Titan erst durch die gebildete Zwischenschicht aus γ -Mischkristall diffundieren.

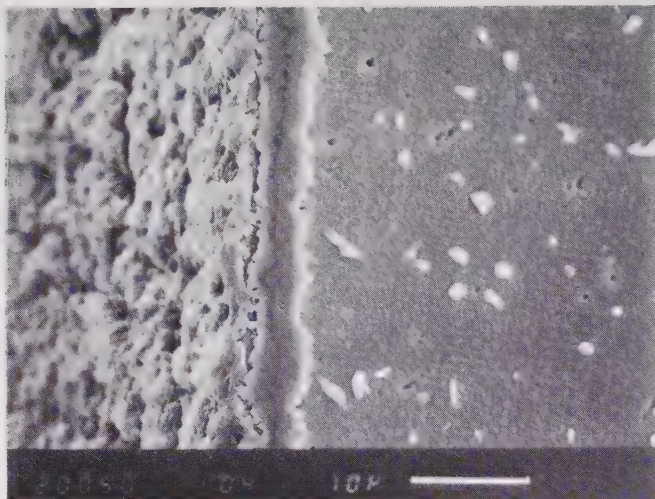


Bild 64: Sekundärelektronenbild des Querschliffs einer Ni_3Ti -Schicht auf Inc 625 nach 50-stündiger Oxidation in feuchtem Wasserstoff bei 1223 K (950°C). $V = 2000\times$

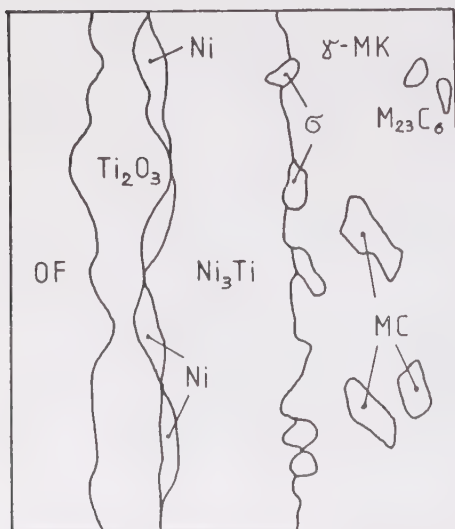


Bild 65: Legende zu Bild 64.

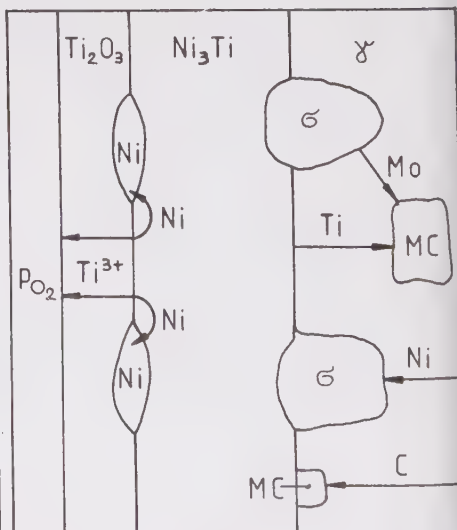


Bild 66: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus nach 50-stündiger Oxidation und der Diffusionsvorgänge während der

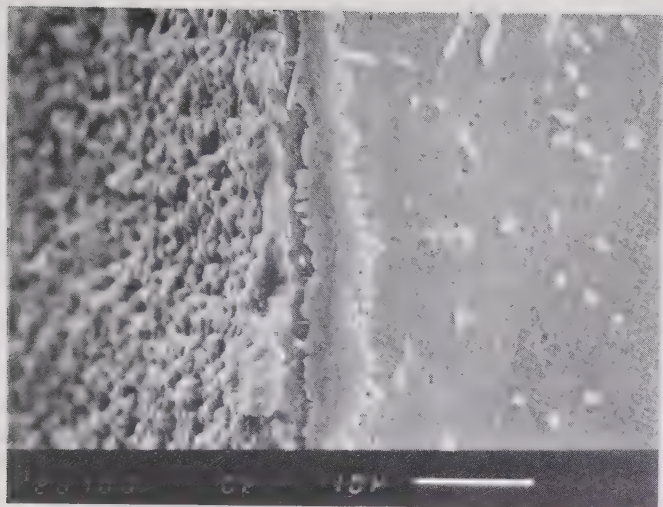


Bild 67: Sekundärelektronenbild des Querschliffs einer Ni_3Ti -Schicht auf Inc 625 nach 100-stündiger Oxidation in feuchtem Wasserstoff bei 1223 K (950°C). $V = 2000\times$

Korngrenzendiffusion

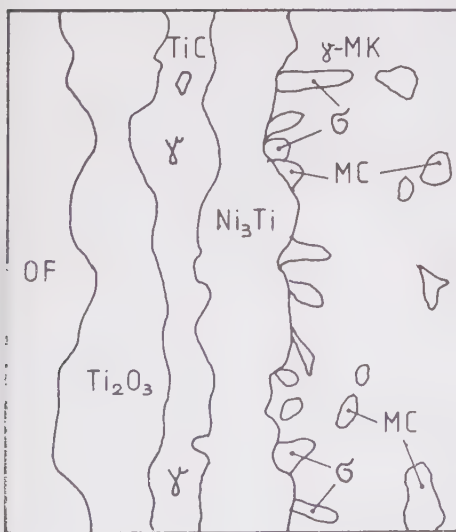


Bild 68: Legende zu Bild 67.

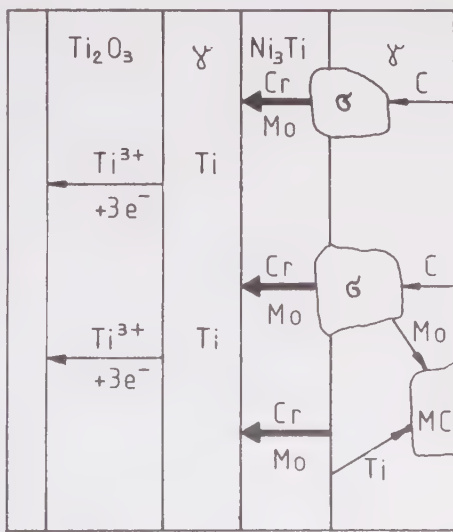


Bild 69: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus nach 100-stündiger Oxidation und der Diffusionsvorgänge während der



Bild 70: Sekundärelektronenbild des Querschliffs einer Ni_3Ti -Schicht auf Inc 625 nach 200-stündiger Oxidation in feuchtem Wasserstoff bei 1223 K (950°C). $V = 2000\times$

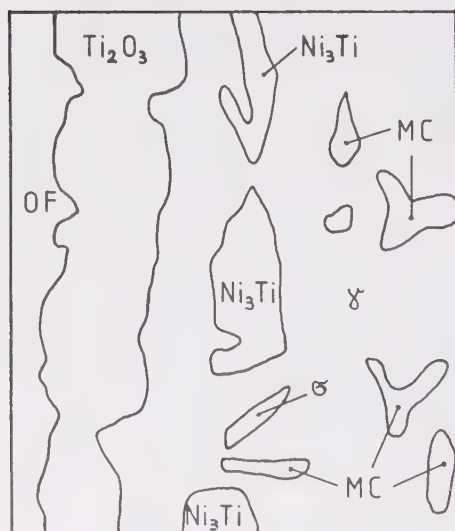


Bild 71: Legende zu Bild 70.

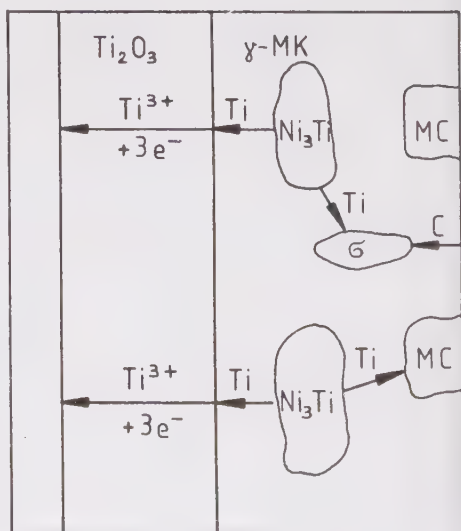


Bild 72: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus nach 200-stündiger Oxidation und der Diffusionsvorgänge während der Oxidation.

Die Tatsachen, daß einerseits auf der Oxidoberfläche kein Nickel nachweisbar ist und Nickel nur an der Phasengrenze Oxidschicht/ Ni_3Ti -Schicht freigesetzt wird, beweisen, daß die Oxidationskinetik von Ti_2O_3 überwiegend von Diffusion von Ti^{3+} -Ionen via Kationenleerstellen im Oxid von der Phasengrenze Metall/Oxid kontrolliert wird (siehe Abschnitt 6.2). Das heißt, Ti_2O_3 erfüllt eine wesentliche Voraussetzung für eine Wirkung als Schutzschicht und Diffusionsbarriere.

Nach 200-stündiger Oxidation ist keine durchgehende Ni_3Ti -Schicht mehr vorhanden (Bild 70-72). Ni_3Ti -Reste sind bruchstückartig neben MC-Karbid und Resten von α -Phase in γ -Mischkristall eingebettet. Sie stellen eine Titanreserve für weitere Oxidation dar.

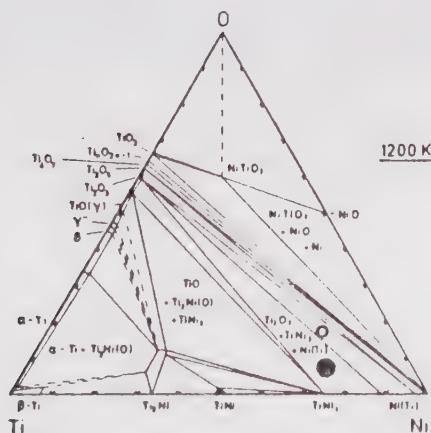
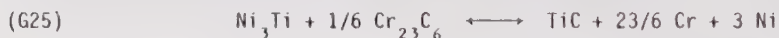


Bild 73 Isothermer Schnitt des Titan-Nickel-Sauerstoffphasendiagramms bei 1200 K (nach L79).

Das Dreiphasengebiet (●) Ti_2O_3 - Ni_3Ti - $\text{Ni}(\text{Ti})$ im ternären Phasendiagramm (Bild 73) entspricht der Gleichgewichtssituation bei Oxidation von Ni_3Ti -Schichten auf Nickel bzw. Nickelbasislegierungen. Ist die Oxidation abgeschlossen und alles Ni_3Ti verbraucht, entspricht diese Situation dem Zweiphasengebiet (o) Ti_2O_3 - $\text{Ni}(\text{Ti})$. Wichtig ist, daß TiO_2 bei keiner Zusammensetzung mit Ni_3Ti thermodynamisch im Gleichgewicht steht.

8.4 Reaktionen der Ni_3Ti -Schicht mit der Substratlegierung während langer Temperung

Je nachdem wie rasch die Ni_3Ti -Schicht während des CVD-Prozesses gewachsen ist, hat sich eine mehr oder weniger breite Zwischenschicht, die σ -Ausscheidungen enthält, gebildet. Während anschließendem längerem Tempern (z.B. Auslagerungsversuchen) wird die an Nickel verarmte Zwischenschicht durch das große Lösungsvolumen der Legierung aufgefüllt und σ -Phase teilweise wieder zurückgebildet. Eine häufiger beobachtete Reaktion ist die mit gelöstem Legierungskohlenstoff. In der Zwischenschicht ist Molybdän stark angereichert. Zusammen mit Titan aus der Ni_3Ti -Schicht und dem Legierungskohlenstoff bildet sich ein Saum aus kubischen $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ -Karbiden (Bild 43-45). Nach Berechnungen (Bild 25) ist die Reaktion nach



thermodynamisch favorisiert. Dadurch wird in einer maximal 100 μm breiten Zone die Legierung geringfügig entkohlt und die M_{23}C_6 -Karbidausscheidungsichte in diesem Bereich erniedrigt (Bild 44).

Auch nach sehr langen Auslagerungszeiten (300 h) wird Eindiffundieren von Titan in die Legierungsmatrix in nennenswertem Ausmaß nicht beobachtet. Dies bedeutet, daß Ni_3Ti -Schichten auf Legierungen, so wie sie aufgebracht wurden, eine hohe strukturelle Stabilität besitzen.

8.5 Ni_3Ti -Schichten in PNP-Helium bei 1223 K (950°C)

Nach 100 Stunden Auslagerung in PNP-Helium mit einer Feuchte < 1 vpm kann noch keine Reaktion von Ni_3Ti -Schichten mit den Verunreinigungen des PNP-Heliums festgestellt werden, während Tantal- und Chromproben bereits deutlich aufgekühlt sind. Auf unbeschichteten Inconel 625-Proben bildet sich eine heterogene Mischschicht aus Sesquioxid $(\text{Cr},\text{Ti})_2\text{O}_3$ und M_6C -Karbid.



Bild 74: Sekundärelektronenbild des Querschliffs einer ursprünglich mit Ni_3Ti beschichteten Inc 625-Probe nach 3000 Stunden Auslagerung bei 1223 K (950°C) in PNP-Helium mit sehr niedrigem Wassergehalt (0.5 vpm). $V = 300\times$

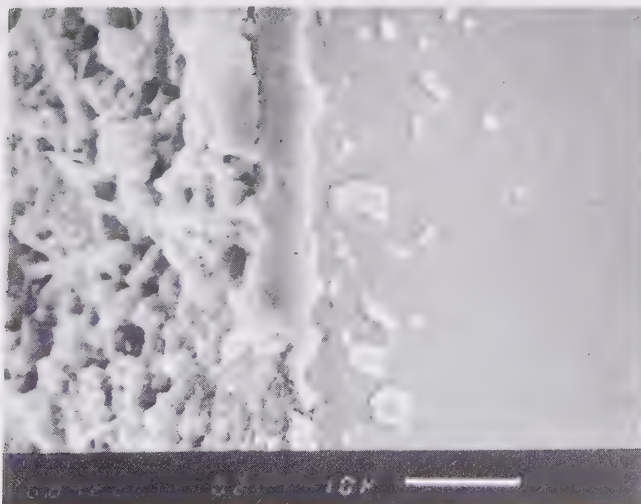


Bild 75: Detail aus Bild 74. $V = 2000\times$

Die Oxidschicht besteht aus phasenreinem Ti_2O_3 .

Nach 500 Stunden Auslagerung in PNP-Helium mit höherem Wassergehalt > 2 vpm ist die Ni_3Ti -Schicht teilweise zu Ti_2O_3 oxidiert. Der Zustand entspricht in etwa dem in Bild 64 oder 67.

Nach 3000 Stunden Auslagerung sind die Ni_3Ti -Schichten quantitativ in Ti_2O_3 -Schichten umgewandelt. Dies ist der Fall sowohl in PNP-Helium mit sehr niedrigem Wassergehalt (< 0.5 vpm), das bevor es die Proben erreicht, über 973 K (700°C) heißem Graphit equilibriert wird, als auch in Flaschen-PNP-Helium, das nicht nachgereinigt wird und einen Wassergehalt von > 2 vpm hat. Die beiden Auslagerungsatmosphären unterscheiden sich durch ihre Wirkung auf Chrom- und chromreiche Legierungsproben. Thermodynamische Berechnungen sagen voraus, daß bei 1223 K (950°C) nicht über den ganzen Spezifikationsbereich für den Wasserdampfpartialdruck in PNP-Helium $0.05 \text{ Pa} < p_{\text{H}_2\text{O}} < 0.25 \text{ Pa}$ Chromoxidbildung auf Chromstählen gewährleistet ist. Die beiden Langzeitversuche mit relativ feuchtem und trockenem Helium bestätigen diese Aussage.

In PNP-Helium mit > 2 vpm Wassergehalt bildet sich auf einer Chromprobe neben Cr_{23}C_6 auch grünes Cr_2O_3 . Bei einem Wassergehalt von weniger als 0.5 vpm dagegen bildet sich nur Cr_{23}C_6 und kein Chromoxid.

Diese Instabilität von Chromoxid ist schließlich der Grund, weshalb versucht wird, thermodynamisch stabilere Oxidschutzschichten auf Legierungen aufzubringen.

Ti_2O_3 ist thermodynamisch wesentlich stabiler als Cr_2O_3 . Der Wassergehalt des PNP-Gases kann auch weit über den Bereich der Feuchtespezifikation hinaus nach oben oder unten variieren und es ist dennoch immer Ti_2O_3 -Bildung gewährleistet.

Bild 74 und 75 zeigt die Ti_2O_3 -Schicht auf der Legierung Inconel 625 nach 3000stündiger Auslagerung in trockenem, Bild 76-79 die nach Auslagerung in feuchtem PNP-Helium. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Proben festzustellen. Die Ti_2O_3 -Schichten sind dicht geschlossen. Unmittelbar darunter befindet sich in einer $10 \mu\text{m}$ breiten Zone ein Saum von kubischen MC-Karbidern (Ti,Mo)C.

Die Tatsache, daß unter der Oxidschicht keine nennenswerte innere Oxidation der Legierung beobachtet wird und Sauerstoff durch die Oxidschicht offensichtlich nicht eindringen kann, ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Ti_2O_3 -Oxidschicht über einen Kationenleerstellenmechanismus wächst.

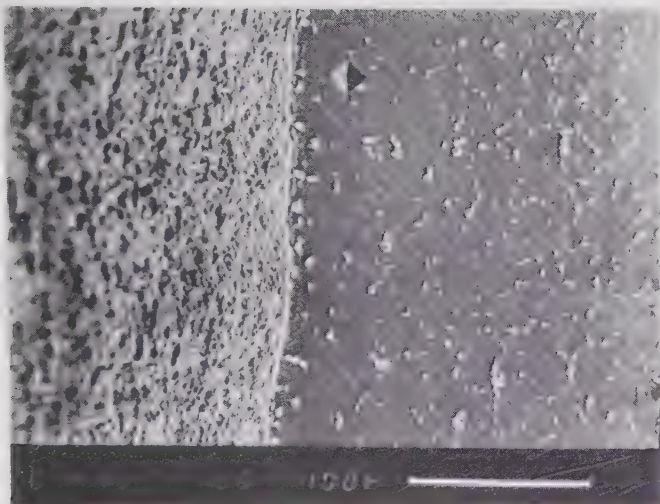


Bild 76: Sekundärelektronenbild des Querschliffs einer ursprünglich mit Ni_3Ti beschichteten Inc 625-Probe nach 3000 Stunden Auslagerung bei 1223 K (950°C) in PNP-Helium mit relativ hohem Wassergehalt (2.5 vpm). $V = 300\times$



Bild 77: Detail aus Bild 76. $V = 2000\times$

Die Oxidschicht besteht aus phasenreinem Ti_2O_3 .

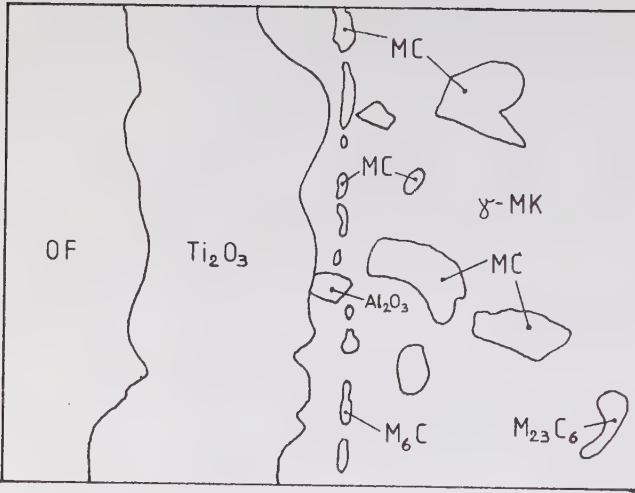


Bild 78: Legende zu Bild 77.

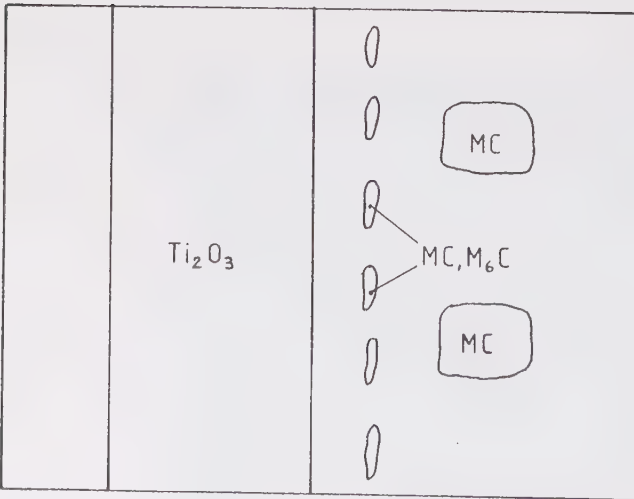


Bild 79: Schematische Darstellung des Oxidschichtaufbaus nach vollständiger Oxidation einer Ni₃Ti-Schicht auf Inc 625 zu Ti₂O₃.

Die durch die Oxidschicht geschützte Legierung ist in PNP-Helium auch nicht aufgekohlt worden. Andere ungeschützte, metallische Proben, wie z.B. Chromproben, werden während des gleichen Versuchs aufgekohlt. Der Methangehalt des trockenen PNP-Heliums war 22.8 vpm. Beim Verlassen des Reaktors enthält das abgereicherte Gas nur noch 2.0 vpm. Die Proben wurden über die gesamte Versuchsdauer also mit einer Methandosis von $2.25 \cdot 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ beaufschlagt, d.h. ca. 70 mg Kohlenstoff sind im Reaktor durch Reaktion mit Proben verbraucht worden.

Das Legierungsgefüge der durch Ti_2O_3 -Schichten geschützten Inconel 625-Proben ist gegenüber dem von nicht ausgelagerten Proben unverändert. Die Karbidausscheidungsichte ist nicht erhöht und die Legierung ist nicht aufgekohlt.

Ti_2O_3 -Oxidschichten erfüllen alle Bedingungen, die für Schutzwirkung gegen die Korrosion in reaktorspezifisch verunreinigtem Helium gefordert werden.

- thermodynamische Stabilität
- Wirkung als Diffusionsbarriere für Sauerstoff und Kohlenstoff
- keine Reaktion mit Legierungsbestandteilen^{*}

* Die Reduktion von Ti_2O_3 durch den Legierungskohlenstoff unter gleichzeitiger Freisetzung von CO, wie sie bei Cr_2O_3 schon bei Temperaturen unter 1223 K (950°C) beobachtet wird, ist erst bei sehr viel höherer Temperatur möglich ($T_{\text{Alf}} = 1560 \text{ K}$).

9. Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt einen Weg, Nickelbasislegierungen durch Beschichtung vor Korrosion in reaktorspezifisch verunreinigtem Helium zu schützen. Der Beschichtungsprozeß nach dem CVD-Verfahren ist unkompliziert und ohne weiteres auf großtechnische Anlagen übertragbar. Da das Ni_3Ti -Schichtwachstum nur unwesentlich gasphasenkontrolliert ist, können auch Bauteile mit komplexer Oberflächengeometrie gleichmäßig beschichtet werden.

Der Beschichtungsprozeß kann beliebig oft wiederholt werden. Dies kann erforderlich werden, wenn die in situ gebildete Ti_2O_3 -Schicht durch mechanische Beanspruchung verletzt wird oder abplatzt.

Weitergehende Untersuchungen sollten sich damit beschäftigen, wie sich wesentlich dickere Ni_3Ti -Schichten ($\sim 100 \mu\text{m}$) bei Korrosionsversuchen verhalten.

Auch sollte die Frage experimentell geklärt werden, bei welchem Sauerstoffpartialdruck sich aus Ti_2O_3 -Schichten TiO_2 bildet. Dies betrifft die Frage nach dem Verhalten der Ti_2O_3 -Schichten bei einem Reaktorstörfall, etwa einem Wasser- oder Lufteinbruch in den Heliumprimärkreislauf.

Es wird weiterhin vorgeschlagen, ein ähnlich unkompliziertes CVD-Verfahren zu entwickeln, bei dem gleichzeitig mit Titan auch Aluminium zur Bildung von Schichten aus der kubischen Phase γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ abgeschieden wird. Von Al,Ti -Mischoxidschichten wird noch höhere thermodynamische Stabilität und verbesserter Korrosionsschutz erwartet.

ANHANG

Liste der verwendeten Abkürzungen

AES	<u>A</u> ugere <u>l</u> ektronenspektroskopie
AVR	<u>A</u> rbeitsgemeinschaft <u>V</u> ersuchs- <u>R</u> eaktor
EDA	<u>E</u> nergiedispersive Röntgen <u>a</u> nalyse
EMA	<u>E</u> lektronenstrahl- <u>M</u> ikro <u>a</u> nalyse
GC	<u>G</u> aschromatograph
HHT	<u>H</u> ochtemperaturreaktor mit <u>H</u> elium <u>T</u> urbine
HKV	<u>H</u> ydrierende <u>K</u> ohle <u>v</u> ergasung
HTMP	<u>H</u> igh <u>T</u> emperature <u>M</u> aterials <u>P</u> rogram
HTGR	<u>H</u> igh <u>T</u> emperature <u>g</u> ascooled <u>R</u> eactor
HTR	<u>H</u> och <u>t</u> emperatur <u>R</u> eaktor
MK	<u>M</u> ischkristall
NFE	<u>N</u> ukleare <u>F</u> ern <u>e</u> nergie (EVA-ADAM)
OF	<u>O</u> berfläche
PNP	<u>P</u> rototypanlage zur <u>N</u> utzung nuklearer <u>P</u> rozeßwärme
RAM	<u>R</u> andom <u>A</u> ccess <u>M</u> emory
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
SAM	<u>S</u> canning <u>A</u> uger <u>M</u> ikroanalyse
THTR	<u>T</u> horium- <u>H</u> ochtemperatur <u>R</u> eaktor
vpm	<u>v</u> olume <u>p</u> arts per <u>m</u> illion
WKV	<u>W</u> asserdampf <u>K</u> ohle- <u>V</u> ergasung
TCP	<u>T</u> opologically <u>C</u> lose- <u>P</u> acked Structure

Phasentrennung und -isolierung durch elektrolytisches Tiefätzen

Da die Informationstiefe bei Oberflächen-Röntgenbeugungsanalyse nur etwa 5 μm beträgt, müssen Oberflächendeckschichten abgetragen werden, um darunterliegende Ausscheidungen oder Zwischenschichten der Röntgenbeugungsanalyse zugänglich zu machen. In einer von W. Koch (L71) beschriebenen Apparatur können Schichten oder einzelne Phasen selektiv durch elektrolytisches Ätzen entfernt werden. Durch die Ätzung nicht angegriffene, aus der Metallmatrix herausgelöste Ausscheidungen werden als pulverförmiges Isolat aufgefangen. Durch sukzessives Ätzen und anschließende Phasenanalyse der Probenoberflächen und pulverförmigen Isolate kann Schichtaufbau und Verteilung der Ausscheidungs-spezies tiefenaufgelöst untersucht werden.

Bei Ätzung der Probe mit konstantem Potential wird die Strom-Zeit-Kurve registriert. Aus ihr läßt sich nach

$$\Delta m = \frac{MG}{F \cdot W} \cdot \int I dt$$

die abgeätzte Masse,

und mit

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A}$$

die Ätztiefe bestimmen.

I = Strom (A)

t = Zeit (s)

MG = Molekulargewicht ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

F = Faradaykonstante ($\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{val}^{-1}$)

W = Wertigkeit ($\text{val} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ρ = Dichte ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

A = Anodenfläche (cm^2)

Zur Ätzung von Ni_3Ti und γ -Mischkristall wird eine Lösung von 1% Zitronensäure, 1.5% KCl und 1% KBr in 0.1 normaler Salzsäure verwendet. M_{23}C_6 - und MC-Karbide werden in 2- bzw. 5normaler Natronlauge geätzt. Das Elektrolysepotential wurde jeweils ca. 10% über dem kritischen Wert des Einsetzens der Elektrolyse festgelegt. Typische Spannungswerte liegen zwischen 400 mV und 800 mV. Das erforderliche Potential zur Ätzung von Ni_3Ti -Schichten auf Legierungen ist grundsätzlich höher als das von Ni_3Ti -Schichten auf Nickel.

Auswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen

Die Berechnung der Gitterparameter wird mit selbstentwickelten Basic-Programmen vorgenommen. Ein Gitterparameterverfeinerungsprogramm minimiert die Summe der Abweichungsquadrate f^2 der gemessenen $\sin^2\vartheta$ -Werte von den jeweils berechneten $f^2 = (\sin^2\vartheta_{\text{gem}} - \sin^2\vartheta_{\text{ber}})^2$ durch Bildung der partiellen Differentialquotienten

$$d_k = \frac{\partial(f^2)}{\partial P_1} \quad (P_1 = a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$$

und zyklische Änderung willkürlich vorgegebener Gitterparameter P_1 um ΔP_1 mit dem Anfangswert 100 pm.

Nach dem k -ten Berechnungszyklus wird ΔP_1 entsprechend

$$P_{1(\text{neu})} = \text{signum}(d_k - d_{k+1}) \cdot n \cdot \Delta P_{1(\text{alt})}$$

mit $n = 1/2^j$, wobei j ausgehend vom Anfangswert 1 bei jedem Vorzeichenwechsel von $\text{signum}(d_k - d_{k+1})$ um 1 erhöht wird, geändert. Die Berechnung wird wiederholt bis ein vorzugebendes Konvergenzkriterium

$$|d_k - d_{k+1}| < c$$

erfüllt ist.

Bei der Methode der Minimierung der Abweichungsquadrate der $\sin^2\vartheta$ -Werte werden im Gegensatz zur Verwendung von d -Werten die Reflexe bei höheren 2ϑ -Werten stärker gewichtet, was der höheren Ablesegenauigkeit bei großen 2ϑ -Werten in idealer Weise Rechnung trägt.

Probenpräparation für Rasterelektronenmikroskopie und Augerspektroskopie Metallographische Schliffpräparation

Die zu untersuchenden Proben werden senkrecht zur Oberflächenschicht mit einer Discotom-Trennscheibe getrennt. Um Schädigung der Oberflächenschicht oder Wegspülen loser Korrosionsprodukte durch die Wasserkühlung zu verhindern, werden die Proben vor dem Trennvorgang bei 80°C mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen. Anschließend werden die Proben im Soxhlet mit Trichlorethylen wieder entparaffiniert.

Einige Proben werden zum Schutz der Oberflächenschichten beim späteren Schleifen stromlos vernickelt. Die anderen Proben werden oberflächlich leicht gefettet und in einer bei der Polymerisation wenig schrumpfenden Einbettmasse mit Härteausgleicher (Al_2O_3 -Pulver) eingebettet.

Die Schnittfläche wird mit SiC-Papier geschliffen und mit Diamantpaste und Magnesiumoxid verschiedener Körnung poliert.

Die polierte Schlifffläche wird in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (2 : 1) bei niedriger Spannung (einige Volt) elektrolytisch geätzt. Dabei löst sich die γ -Matrix. Schichtmaterial und Karbidausscheidungen bleiben weitgehend unbeeinflusst. Proben aus γ - γ' -Legierungen werden zur Gefügeentwicklung mit V2A-Beize eine halbe Minute lang bei 80°C chemisch geätzt (V2A-Beize = 200 ml HCl + 200 ml H_2SO_4 + 20 ml HNO_3 + 0.6 ml Vogel'sche Sparbeize).

Der fertige Schliff wird wieder ausgebettet, entfettet und in einer Kathodenzerstäubungsanlage mit Gold oder Silber bestäubt.

Proben für Augerspektroskopie werden nicht metallisiert bzw. werden Gold oder Silberschichten im Cyanidbad wieder entfernt.

Meßwerterfassung (Bild 19)

Die anfallenden Meßwerte, Thermoelementspannungen, Ausgangssignal des Feuchtemessers und des Gaschromatographen werden in üblicher Weise mit Hilfe geeigneter Meßinstrumente vom Bediener erfaßt und protokolliert bzw. mit einem Mehrkanal x,t-Schreiber registriert.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Meßwerte von einem Rechner erfassen und verarbeiten zu lassen.

Zu diesem Zweck ist in das Gehäuse des GC ein intelligentes Meßwerterfassungssystem μ mac 4000 der Fa. Analog Devices integriert. Es verfügt über 12 Analogsignaleingänge zu 3 Vierergruppen. Die Art des zu registrierenden Signals ist für jede Gruppe frei wählbar (mV, V, mA, Thermoelementspannungen). Zwei Gruppen - also 8 Eingänge - sind zur Verarbeitung von Thermoelementspannungen programmiert (je 3 Thermoelemente pro Reaktor, je 1 Thermoelement pro Gasreinigungssreaktor). Das Gerät linearisiert die Thermoelement-Kurve, digitalisiert den Meßwert, rechnet in °Celsius um und setzt die Daten im RAM ab.

Entsprechend werden Ausgangssignal des Feuchtemessers und des GC digitalisiert und bereitgestellt. Das Gerät kann eine Meßstelle bis zu 15mal in der Sekunde abfragen, so daß auch zeitlich sich rasch ändernde Signale (Chromatogramme) registriert werden können.

Über einen weiteren digitalen Eingang können bis zu 8 logische Zustände (Ein/Aus-Zustände) abgefragt werden. Dies kann beispielsweise sinnvoll zur Überwachung der Ofenheizwicklungen verwendet werden, um auftretende Schäden sofort zu registrieren. Über eine sogenannte V24-RS232-20mA-Schnittstelle können die bereitgestellten Daten zu beliebigen Zeitpunkten von einem übergeordneten Rechner CBM 8032 der Fa. Commodore via Schnittstellenwandler der Fa. Wieland & Löw abgefragt, verarbeitet und abgespeichert werden.

Eine wichtige Aufgabe des Rechners ist die Auswertung von Gaschromatogrammen, d.h. die Integration der Peaks im Dialog mit dem Bediener.

Prozeßsteuerung

Eine weitere wichtige Aufgabe des Rechners ist die Prozeßsteuerung und Durchführung von Meßzyklen auch in Abwesenheit eines Bedieners.

Das Meßwerterfassungssystem μ mac 4000 besitzt einen 8-bit-Parallelausgang, der vom Rechner beliebig gesetzt werden kann. An diesem digitalen Ausgang können also $2^8 = 256$ verschiedene logische Zustände erzeugt werden. Damit könnten zum Beispiel 128 Relais ein- und ausgeschaltet werden.

Da im Handel keine dafür notwendige Dekodierlogik erhältlich ist, wurde diese selbst entwickelt.

Das 8-bit-Signal wird in ein High Byte HB und ein Low Byte LB (je 4 Bit) aufgeteilt. Das HB steuert einen 74154-Baustein. Es handelt sich um einen 4-Bit Binärdecoder mit Gegentaktausgang (auch one-out-of-16-decoder genannt). Je nach Bitmuster des HB wird entsprechend der Logiktablelle einer der $2^4 = 16$ Ausgänge auf low (= 0) gesetzt. Diese 16 Ausgänge sind mit je einem CE-Pin (= Chip Enable) von 16 weiteren 74154-Bausteinen verknüpft, an deren Eingängen (A, B, C, D) das LB parallel angelegt ist. Man hat also jetzt $16 \times 16 = 256$ Einzel-Gegentaktausgänge zu weiteren Verwendung (Bild 20).

Das übergeordnete HB setzt eines der 16 Logikchips in Betrieb (Chip enable), so daß dieser dem anliegenden Bitmuster des LB entsprechend einen seiner Ausgänge auf low setzt.

Die Low-Ausgänge werden mit 7406-Bausteinen treibend invertiert (Bild 21). Das so erzeugte High-Signal kann direkt ein bistabiles 24VDC-Relais betätigen. Damit können beliebige Spannungen bis zu 220 Volt geschaltet werden.

Die ganze Schaltung ist dezentral auf Europakarten, dort wo die Schaltkontakte benötigt werden, verteilt und nur durch Versorgungs- und Logikleitungen untereinander verbunden (Bild 22). Eine solche Platine übernimmt die Ventilsteuerung der Anlage, eine weitere die Wahl des Analysenkanals am GC, eine dritte, zentrale Einheit kann sonstige Steuerfunktionen übernehmen.

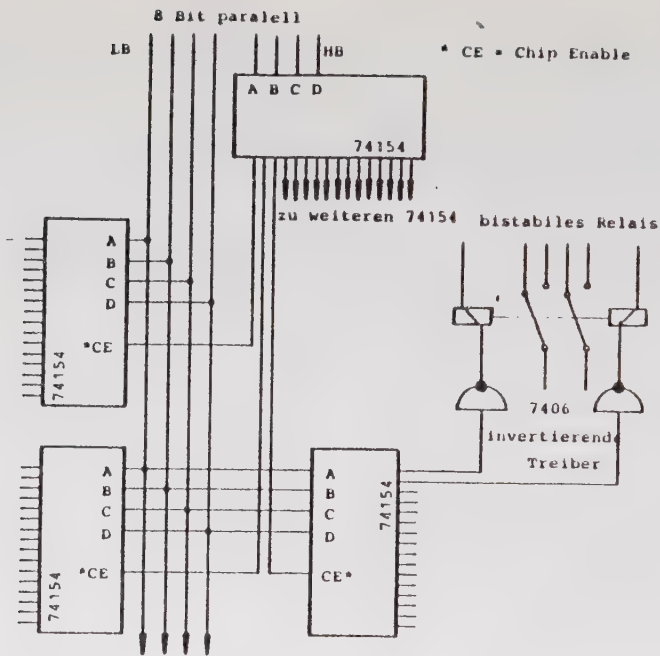


Bild 20: Schaltplan der Dekodierelektronik

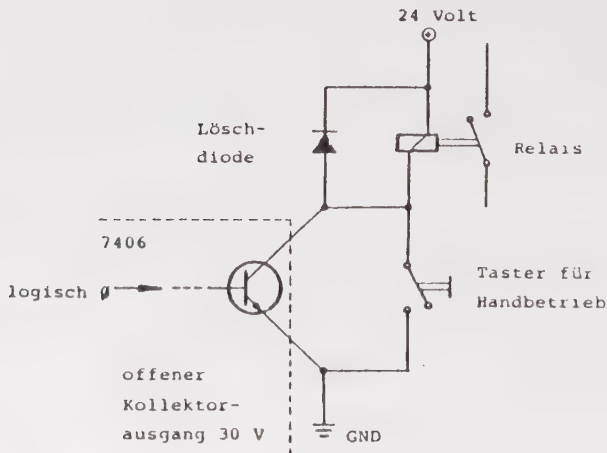


Bild 21: Schaltplan eines einzelnen Relaiskontaktes

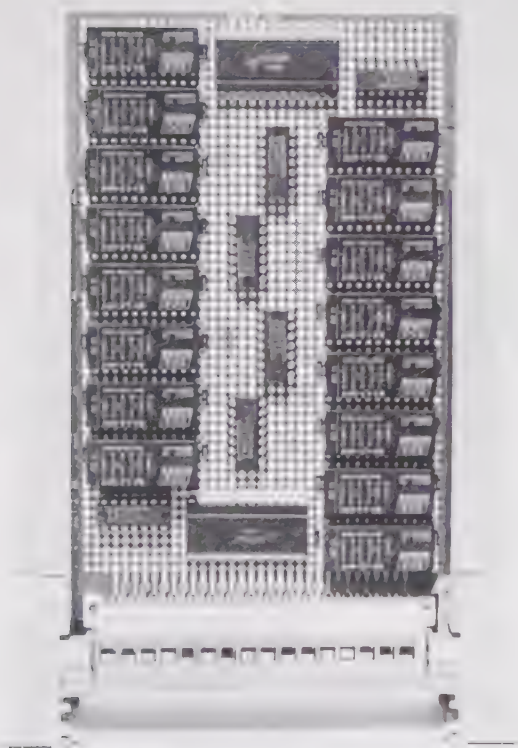


Bild 22: Einheit von 16 bistabilen Relais, Europakarte
mit 6 Bit parallel gesteuerter Dekodierelektronik

Programm : *** delta-g ***

Datum: 05.03.84

```

2  dimm$(25),ty$(6):print"ss"
3  data"IT IS USED THE CALCULATION SCHEME OF KUBASCHEWSKI,I.BARIN AND O.KNACKE"
4  data"THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF INORGANIC SUBSTANCES"
5  data"INPUT DATA MUST HAVE THE FORMAT USED THERE ! OTHER TD-DATA HAVE TO BE"
6  data"CONVERTED INTO THE CORRECT FORMAT ! ", "INPUT : "
7  data"=====  A,B,C,D,H(T0),S(T0),FA,AK,(X),TL,TU,TS,RN,(AV,BV,CV,DV)"
8  data," WITH  Cp = A + B/1000*T + C*100000/t^2 + D/1000000*T^2"
9  data" AND  DELTA-Go = H(T0)+INTEGRAL(Cp*dT)-T*S(T0)-T*INTEGRAL(Cp*dT)"
10 data" AND  DELTA-G = DELTA-Go + X*R*T*ln(AK)"
11 data" AND  VAPOR PRESSURE P IN TORR = 10^LP  AND  LP = log(P)  (OPTIONAL)"
12 data"      LP = AV*1000/T + BV*log(T) + CV/1000*T + DV"
13 data" WHERE  FA = NUMBER OF MOLES OF EVERY REACTION COMPONENT (NOTE SIGN)
14 data"      AK = ACTIVITY OF SOLID REACTION PARTNER (NOTE 0(AK<1))
15 data"      -X = NUMBER OF MOLES OF SOLID REACTION PARTNER"
16 data" TEMP. RANGE FROM LOWER TL TO UPPER LIMIT TU IN STEPS OF TS (IN KELVIN)"
17 data"      RN = NUMBER OF DECIMAL PLACES FOR OUTPUT DATA"
18 data,"FOR CALCULATION OF DELTA-Ho,-So,-Go  TYPE  'DGO'"
19 data"FOR CALCULATION OF DELTA-G REACTION TYPE  'DGR'"
20 data"FOR CALCULATION OF VAPOR PRESSURE . TYPE  'VAP'"
21 for i=1 to 21:read in$(i):next:goto 30
22 for i=1 to 20:if peek(59456)<>254 then 27:rem asks for ieee-bus free
23 next i:return:rem asks for ieee-bus free
24 def fn p(y)=int(log(abs(y))/log(10))
25 ak=i:nr=1
26 dima(10),b(10),c(10),d(10),hi(10),si(10),fa(10)
27 dimcp(200),lp(200),p(200),gk(200),gj(200),bt(200),t(200),s(200),h(200)
28 print"SCALCULATION OF GIBBS FREE ENERGY DG=f(T) OR VAPOR PRESSURE P=f(T)"
29 for i=1 to 80:print tab(i-1)"-Q":next:print"q"
30 input"INFORMATION ABOUT CALCULATION SCHEME  |||":y1$
31 if y1$="o" or y1$="n" or y1$="no" or y1$="N" or y1$="NO" then 87
32 if y1$="y" or y1$="yes" or y1$="Y" or y1$="YES" then 84
33 goto 87
34 print"QQQQ"
35 for i=1 to 21:print in$(i):next
36 for i=1 to 80:print tab(i-1)"-Q":next:print"QQ"
37 input"WHAT KIND OF CALCULATION REQUESTED.....":tc$
38 if tc$="dgr" or tc$="DGR" then 97
39 if tc$="dgo" or tc$="DGO" then input"FORMULA OF SUBSTANCE  ||||":ce$:goto 130
40 if tc$="vap" or tc$="VAP" then 298
41 print"S"
42 print"a GIVE CHEMICAL EQUATION OF REACTION aa(=====)q"
43 input ce$
44 input"q TOTAL NUMBER OF PARTICIPANT COMPONENTS (EDUCTS + PRODUCTS) ":nr
45 input"a LOWER INTEGRATION LIMIT T0 IN KELVIN  298 ||||":t0
46 if t0=298 then t0=298.15
47 print"a COMPONENT  Cp-COEFFICIENTS  Ho(T0)  So(T0)  FACTOR"
48 print" NR.  A  B  C  D  (Kcal)  (cal)  (SIGN!)"
49 for i=1 to 80:print tab(i-1)"-Q":next

```

```

170 for i=1 to nr
180 print " i" 0 0 0 0 0 0 0 0
190 input "Q11111111":a(i)
200 input "Q1111111111111111":b(i)
210 input "Q1111111111111111111111":c(i)
220 input "Q1111111111111111111111111111":d(i)
230 input "Q1111111111111111111111111111111111":hi(i)
240 input "Q111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111":si(i)
250 input "Q111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111":fa(i)
260 ar=ar+a(i)*fa(i):br=br+b(i)*fa(i):c111cr=cr+c(i)*fa(i):dr=dr+d(i)*fa(i)
270 hr=hr+hi(i)*fa(i):sr=sr+si(i)*fa(i)
280 next
290 for i=1 to 80:print tab(i-1) "-Q":next
310 print "ssSFREE ENTHALPY CALCULATED FOR DELTA-G = DELTA Go + x*R*T*ln(ak)"
320 print "qqqACTIVITY OF SOLID REACTION PARTNER (0<ak<1) "
330 print "aMOLAR FACTOR -X OF SOLID REACTION PARTNER FROM X*R*ln(ak) "
340 print "aORR EQUILIBRIUM CONSTANT ak=Kp WITH FACTOR X = 1"
350 input "qqqqqqGIVE FACTOR X 1111":x:input "Q111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111":ak 1111:ak
360 if tc$="dq0" or tc$="DG0" then nz=1
370 if nz=1 then input "qqqqqqqqqqCALCULATE VAPOR PRESSURE TOO 111":yn$
380 t+yn$="y" or yn$="yes" or yn$="Y" or yn$="YES" or tc$="vap" or tc$="VAP" then gosub 1000
380 input "SGIVE TEMPERATURE RANGE IN KELVIN: FROM ":t1
390 input "a TO ":tu:goto 320
390 print "aSTEPS TOO SMALL! TAKE MINIMUM OF"int((tu-t1)/190+1)" DEGREEES"
400 input "a IN STEPS OF ":ts
410 if (tu-t1)/ts > 200 then 310
420 for i=-100 to (t1+ts) step ts:ta=i:next:t(1)=t1
430 for i=tat0 to t1+ts step ts:te=i:it=it+1 t(it+1)=i next t(it+2)=tu
440 if t(it+2)-t(it+1) < .0001 then it=it-1
450 input "aNUMBER OF DECIMAL PLACES ":rn:rn=10+rn
460 hr=hr+1000
470 fb=1/1000
480 fc=100000
490 fd=1/1000000
500 print "SJUST A MOMENT.....I'M CALCULATING !"
510 if (hr+sr)=0 then 500
520 for i=1 to it+2
530 cp(i)=ar+br*fb*t(i)+cr*fc/t(i)/t(i)+dr*fd*t(i)^2
540 h(i)=hr+ar*(t(i)-t0)+br/2*fb*(t(i)^2-t0^2)
550 h(i)=h(i)-cr*fc*(1/t(i)-1/t0)+dr/3*fd*(t(i)^3-t0^3)
560 h(i)=int(h(i)/1000*rn+.5)/rn
570 s(i)=sr+ar*log(t(i)/t0)+br*fb*(t(i)-t0)
580 s(i)=s(i)-cr/2*fc*(t(i)^2-t0^2)+dr/2*fd*(t(i)^2-t0^2)
590 s(i)=int(s(i)*rn+.5)/rn
600 qk(i)=h(i)*1000-t(i)*s(i)+x*1.987165*t(i)*log(ak)
610 qj(i)=qk(i)*4.184-bt(i)=-gk(i)/1.987165/t(i)/log(10)
620 gk(i)=int(qk(i)/1000*rn+.5)/rn gj(i)=int(qj(i)/1000*rn+.5)/rn
630 bt(i)=int(bt(i)*rn+10+.5)/rn/10
640 cp(i)=int(cp(i)*rn+.5)/rn
650 next

```

```

480 iftc$()="dg0"then580
485 fori=1toit+2
490 bt(i)=gk(i):gk(i)=h(i):gj(i)=s(i)
495 nexti
500 print"SCALCULATED THERMODYNAMIC DATA FOR REACTION OR COMPOUND : "
501 print"q"ces$
505 fori=1to80:printtab(i-1)"-Q":next:printchr$(15)
509 :ftc$="vap"ortc$="VAP"then520
510 hr=hr/1000
511 print" A ="ar" B ="br" C ="cr" D ="dr" H"t0" ="hr"Kcal S"t0" ="sr"cal"
512 fori=1to80:printtab(i-1)"-Q":next
513 input"QTD GET TABLE TYPE 'CON' OR NOTHING TO ABORT JOB ":co$
514 ifco$="con"orco$="CON"then520
515 stop
520 print"TEMPERATURE HEAT CAPACITY DELTA-G DELTA-G LOG(Kp) VAPOR PRESSURE"
530 print" KELVIN Cp cal Kcal KJoule TORR"
535 iftc$="dg0"thenprint"s"tab(28)"DELTA-H DELTA-S DELTA-G"
536 iftc$="dg0"thenprinttab(30)"kcal cal kcal"
540 fori=1to80:printtab(i-1)"-Q":next:printchr$(15)
542 ifva=0then550
544 fori=1toit+2
545 lp(i)=av*1000/t(i)+bv*log(t(i))/log(10)+cv/1000*t(i)+dv
546 lp(i)=int(lp(i)*1000+.5)/1000
547 p(i)=10*lp(i)
548 p(i)=int(p(i)*100*rn+.5)/100/rn
549 next
550 fori=1toit+2
560 z1=6-fnfp(t(i))
570 ifabs(cp(i))<1thenz2=18:goto590
580 z2=18-fnfp(cp(i))
590 ifabs(gk(i))<1thenz3=29:goto610
600 z3=29-fnfp(gk(i))
610 ifabs(gj(i))<1thenz4=38:goto630
620 z4=38-fnfp(gj(i))
630 ifabs(bt(i))<1thenz5=46:goto650
640 z5=46-fnfp(bt(i))
650 ifp(i)<1thenz6=68:goto670
660 z6=68-fnfp(p(i))
670 printtab(z1)(i)tab(z2)cp(i)tab(z3)gk(i)tab(z4)gj(i)tab(z5)bt(i)tab(z6)p(i)
690 forj=1to11
700 ifi()j>17then740
710 input"TO GET NEXT PAGE TYPE 'CON' OR NOTHING TO ABORT JOB ":co$
715 ifco$="lp"then800
720 ifco$="con"orco$="CON"thenprint"Q"chr$(21)"Q":goto750
730 stop
740 next
750 next

```

```

900 input"TO GET A LISTING ON LINE PRINTER TYPE 'CON'..... 11":co$
901 ifco$="CON"thenco$="con"
902 ifco$(0)"con"thenprint"Q"chr$(21)"QQQ":end
903 fori=1to80:printtab(i-1)"Q":next
904 li$="":fori=1to79:li$=li$+" ":next
905 pa=128:sa=7:gosub27:rem ieee-bus free
906 openpa.7:sa:print#pa,spc(138)chr$(2)chr$(4)
907 print#pa,li$:ifco$="vap"ortco$="VAP"thengosub1250:goto815
908 print#pa,"CALCULATED THERMODYNAMIC DATA FOR REACTION OR COMPOUND .."
909 print#pa,qz=2:iflen(ce$)<40thenqz=1
910 print#pa,ce$:chr$(qz):print#pa,spc(18)chr$(2)chr$(2)chr$(2)
911 x$=str$(x) qz$="FREE ENTHALPY CALCULATED FOR DELTA-G" ifx=0thenx$="+ "+x$
912 print#pa,qz$ = "DELTA-G" x$ * R * T * ln("ak") chr$(2)
913 print#pa,li$:ifco$="vap"ortco$="VAP"then815
914 print#pa,"A ="ar"B ="br"C ="cr"D ="dr print#pa,"H("t0")="hr"Kcal S("t0")="sr"cal"
915 ifva<0thenprint#pa,"A(VAP) ="av" B(VAP) ="bv" C(VAP) ="cv" D(VAP) ="dv
916 print#pa,li$
918 print#pa:gosub27:rem ieee-bus free
919 ifco$="dg0"thengosub1200:goto822
920 print#pa,"TEMPERATURE HEAT CAPACITY DELTA-G DELTA-G LOG(Kp) VAPOR PRESSURE"
921 print#pa," KELVIN Cp cal Kcal KJoule TORR"
922 print#pa,li$
923 sd=0:il=54:ifco$="vap"thenil=57
924 fori=1toit+2
925 sd=cp(i)+gk(i)+gj(i)+bt(i)
927 z1=6-fnfp(t(i))
928 ifabs(cp(i))<1thenz2=15 goto830
929 z2=15-fnfp(cp(i))
930 ifabs(gk(i))<1thenz3=26 goto832
931 z3=26-fnfp(gk(i))
932 ifabs(gj(i))<1thenz4=35 goto834
933 z4=35-fnfp(gj(i))
934 ifabs(bt(i))<1thenz5=43 goto836
935 z5=43-fnfp(bt(i))
936 ifp(i)<1thenz6=54 goto838
937 z6=53-fnfp(p(i))
938 li$="
940 gosub27:ifso=0thenprint#pa,tab(z1)t(i);li$;tab(z6-48)p(i) goto860
946 z7=z2-z1-len(str$(t(i))) z8=z3-z2-len(str$(cp(i)))
947 z9=z4-z3-len(str$(gk(i))) z0=z5-z4-len(str$(gj(i)))
948 zp=z6-z5-len(str$(bt(i))) gosub27:rem ieee-bus free
950 print#pa,tab(z1)t(i);tab(z7)cp(i);tab(z8)gk(i);tab(z9)gj(i);tab(z0)bt(i);tab(zp)p(i)
950 fork=i+1to300step60
952 ifi=kithenprint#pa,tab(70)"NEXT PAGE" print#pa:print#pa:print#pa goto980
954 next
980 next
901 print#pa,li$
990 closepa
999 end

```

```

1000 rem: vapor pressure
1005 iftc$="VAP"thentc$="vap"
1010 iftc$="vap"theninput"SGIVE CHEMICAL FORMULA OF SUBSTANCE ":ce$
1020 fori=1to80:printtab(i-1)"-Q":next
1030 input"qCOEFFICIENTS OF LP : AV =    |||";av$
1031 av=val(av$):ifav$=" "thenav=0
1040 input"                BV =    |||";bv$
1041 bv=val(bv$):ifbv$=" "thenbv=0
1050 input"                CV =    |||";cv$
1051 cv=val(cv$):ifcv$=" "thencv=0
1060 input"                DV =    |||";dv$
1061 dv=val(dv$):ifdv$=" "thendv=0
1070 fori=1to80:printtab(i-1)"-Q":next
1080 va=av+bv+cv+dv
1100 return
1200 rem: output delta-q0
1210 print#pa,"TEMPERATURE  HEAT CAPACITY  DELTA-H  DELTA-S  DELTA-G  VAPOR PRESSURE"
1220 print#pa,"  KELVIN      Cp      cal      kcal      cal      kcal      TORR"
1230 return
1250 print#pa,"VAPOR PRESSURE OF COMPOUND : "
1255 print#pa;qz=2:iflen(ce$)(40)thenqz=1
1260 print#pa,ce$,chr$(qz):print#pa,spc(10)chr$(2)chr$(2)chr$(2):return

```

 CALCULATED THERMODYNAMIC DATA FOR REACTION OR COMPOUND

$$\text{Ti}_2\text{O}_3 (\text{a}=1) + 3 \text{ C}(\text{sol}) (\text{a}=.0025) \text{ (=====)} 3 \text{ CO} (\text{p}=1.5\text{e-}5) + 2 \text{ Ti} (\text{a}=.0025)$$

 FREE ENTHALPY CALCULATED FOR $\Delta G = \Delta G_0 + 1 \cdot R \cdot T \cdot \ln(1.35\text{e-}12)$

 $A = -22.357 \quad B = 5.116 \quad C = 32.554 \quad D = 0$
 $H(1200) = 277.8 \text{ Kcal} \quad S(1200) = 124.123 \text{ cal}$

TEMPERATURE KELVIN	HEAT CAPACITY Cp cal	DELTA-G Kcal	DELTA-G KJoule	LOG(Kp)	VAPOR PRESSURE TORR
1450	-13.4	19.5	81.5	-2.94	0
1455	-13.4	18.5	77.4	-2.78	0
1460	-13.4	17.7	73.9	-2.64	0
1465	-13.3	16.8	70.2	-2.5	0
1470	-13.3	16	66.7	-2.37	0
1475	-13.3	15	62.7	-2.22	0
1480	-13.3	14.1	59	-2.08	0
1485	-13.3	13.3	55.5	-1.95	0
1490	-13.3	12.3	51.4	-1.8	0
1495	-13.3	11.6	48.4	-1.69	0
1500	-13.2	10.6	44.3	-1.54	0
1505	-13.2	9.8	40.8	-1.42	0
1510	-13.2	8.9	37.2	-1.29	0
1515	-13.2	8.1	33.7	-1.16	0
1520	-13.2	7.1	29.6	-1.02	0
1525	-13.2	6.2	26	-.89	0
1530	-13.1	5.4	22.5	-.77	0
1535	-13.1	4.4	18.4	-.63	0
1540	-13.1	3.7	15.4	-.52	0
1545	-13.1	2.7	11.3	-.38	0
1550	-13.1	1.9	7.9	-.27	0
1555	-13.1	1	4.2	-.14	0
1560	-13	0	.2	-.01	0
1565	-13	-.7	-2.8	.09	0
1570	-13	-1.7	-6.9	.23	0
1575	-13	-2.5	-10.3	.34	0
1580	-13	-3.3	-14	.46	0
1585	-13	-4.3	-18.1	.6	0
1590	-12.9	-5.1	-21.5	.71	0
1595	-12.9	-6	-25.1	.82	0
1600	-12.9	-6.8	-28.5	.93	0
1605	-12.9	-7.8	-32.6	1.06	0
1610	-12.9	-8.7	-36.2	1.18	0
1615	-12.8	-9.5	-39.6	1.29	0
1620	-12.8	-10.4	-43.7	1.41	0
1625	-12.8	-11.2	-46.7	1.5	0
1630	-12.8	-12.1	-50.7	1.63	0
1635	-12.8	-13	-54.4	1.74	0
1640	-12.8	-13.8	-57.8	1.84	0
1645	-12.7	-14.8	-61.8	1.96	0
1650	-12.7	-15.5	-64.8	2.05	0

Bisheriger Kenntnisstand über He-Korrosion aus der Literatur

Helium

Das Kühlmedium Helium eines HTRs ist kein inertes Gas, da es anlagenspezifisch verunreinigt ist (L2, L4, L5). Die Verunreinigungen werden verursacht

- durch eine gewisse unvermeidbare Leckage des Primärkreislafs, wodurch Wasser und Luft eindringen kann
- durch Ausgasen der gewaltigen Menge Graphit im Core
- und durch Wasserstoffpermeation durch die wärmetauschenden Wände von den angeschlossenen chemischen Prozessen.

Die Verunreinigungen reagieren mit dem Coregraphit und es bildet sich ein Gemisch aus H_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4 und N_2 . Je nach Anlagendesign, Coretemperatur und Auslegung der Gasreinigungsanlage stellen sich für die verschiedenen Reaktortypen mehr oder weniger konstante Konzentration dieser Gase ein. Eine Übersicht über Gaszusammensetzungen einiger europäischer Projekte gibt P. Kofstad (L2).

Bei der noch nicht realisierten Prototypanlage für nukleare Prozeßwärme (PNP) mit einer Heliumtemperatur von $950^\circ C$ ist man auf thermodynamische Berechnungen und Abschätzung der zu erwartenden Verunreinigungskonzentrationen angewiesen.

Die auch für diese Arbeit relevante Zusammensetzung des sog. Standard-Testheliums für PNP-Materialuntersuchungen wurde 1977 (L6) von den am Projekt beteiligten Gruppen festgelegt:

Tabelle 1: Partialdrücke und Toleranzen der Verunreinigungen in Standard PNP-Helium (in Pa)				
H_2	CO	CH_4	H_2O	N_2
50.0 ± 5.0	1.5 ± 0.5	2.0 ± 0.5	0.15 ± 0.10	0.5
keine CO_2 -Dotierung, Rest Helium				

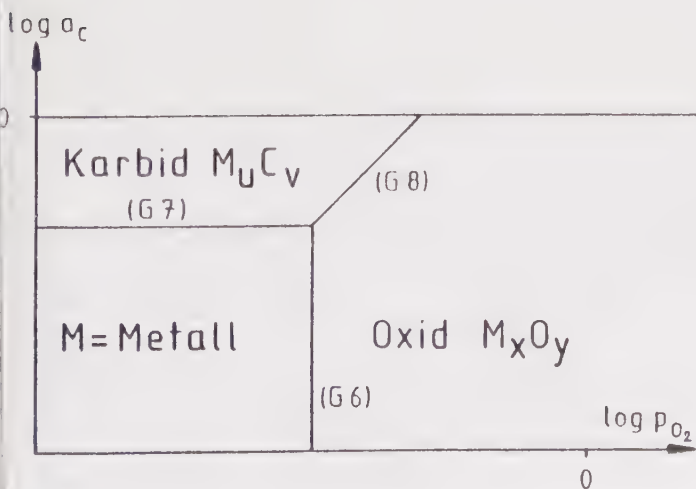
Der Wasserdampfpartialdruck wurde aus Gründen der Meßbarkeit höher als der berechnete Erwartungswert (etwa nur halb so hoch) festgelegt (Graham, L7).

Die Standard-PNP-Zusammensetzung entspricht dem Normalbetrieb des Reaktors. In einer sog. Anfahrphase können die Konzentrationen der einzelnen Verunreinigungen um ein Vielfaches höher liegen (L8, L9).

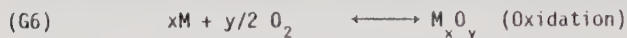
Thermodynamik des Systems PNP-Helium-Metalloberflächen

Wichtige Legierungen wie Incoloy 800 H, Hastelloy X, Nimonic 86, Inconel 617, die als metallische Werkstoffe im Primärkreislauf z.B. für Wärmetauscher in Frage kommen, enthalten die Elemente Cr, Al, Ti, Mo und C, die bei hoher Temperatur mit den Heliumverunreinigungen reagieren können. Die Basiselemente dieser Legierungen Ni, Fe und Co gehen keine Reaktionen ein (L5, L9 - L11). Das Verhalten der Metalle gegenüber Oxidation und Aufkohlung wird gut durch sog. Phasenstabilitätsdiagramme beschrieben.

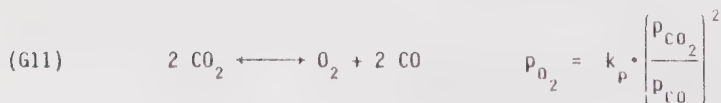
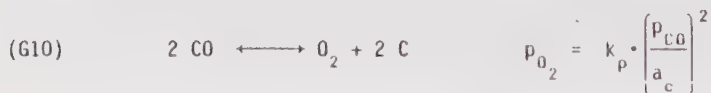
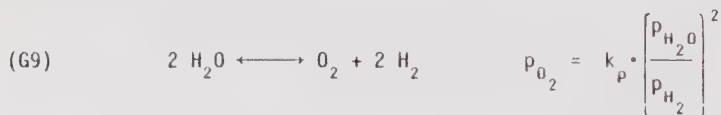
Allgemeines Phasenstabilitätsdiagramm für ein Metall, das sowohl Karbid als auch Oxid bildet:



Die Linien entsprechen den thermodynamischen Gleichgewichtssituationen

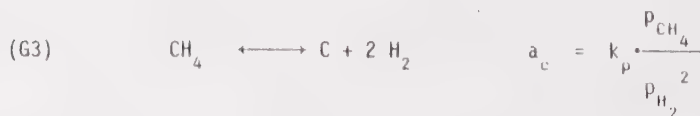
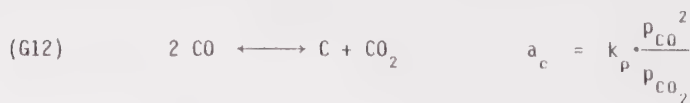


In PNP-Helium sind für die Oxidation die Reaktionen



bestimmend.

Für Aufkohlung ist formal Kohlenstoffabscheidung nach

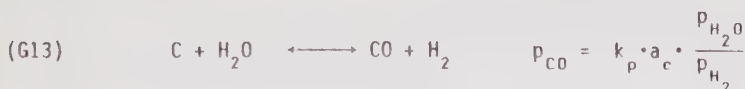


notwendig.

Glaze (L12) und Pfeiffer (L13) beschreiben Rechenverfahren und ein Computerprogramm zur Erstellung sog. Richardson-Diagramme, aus denen bei gegebenen Partialdrücken der verschiedenen Gasspezies sehr übersichtlich abgelesen werden kann, ob Oxid- oder Karbidbildung der verschiedenen Metalle zu erwarten ist.

Die dritte in PNP-Atmosphären beobachtete Korrosionserscheinung ist

Entkohlung nach



nach (L14 - L16)

Die Oxidationsreaktionen sind druckunabhängig, während die Aufkohlungs- und Entkohlungsreaktionen druckabhängig sind. Deshalb ist es wichtig, in Testgasen die tatsächlich zu erwartenden Partialdrücke einzustellen.

Korrosion in HTR-Helium

Eine große Zahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich theoretisch wie experimentell mit Korrosionserscheinungen an Legierungen in simulierten HTR-Primärgasen unterschiedlicher Zusammensetzung (L4, L5, L8, L17 - L22). Gas-Metallreaktionen finden zunächst an der Metalloberfläche statt. Die Elemente Cr, Mn, Ti, Si und Al werden in erster Linie durch H_2O , aber auch durch CO oxidiert. Ist ihr Gehalt in der Legierung ausreichend hoch, bilden sich Deckschichten aus Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 und/oder Spinellphasen wie $MnCr_2O_4$, Mn_2TiO_4 .

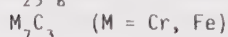
Meist sind jedoch diese Deckschichten durchlässig und Sauerstoff kann entlang Korngrenzen in die Legierung eindringen und dort sogenannte innere Oxidation der Elemente Al, Ti und Si verursachen. Diese innere Oxidation wird bis in Tiefen von maximal 50 - 100 µm beobachtet. Korrosionsdeckschichten können neben Oxiden auch gleichzeitig Karbide wie Cr_{23}C_6 oder Cr_7C_3 enthalten (L4, L20). Die Entstehung einer gemischten Oxid-Karbid-Deckschicht ist nach



oder nach Gleichung (G8) denkbar (L14, L23). Solche Mischdeckschichten entsprechen im Phasenstabilitätsdiagramm der Gleichgewichtssituation (G8). Selbst wenn die Gaszusammensetzung in Bezug auf p_{O_2} und a_{C} zeitlich nicht konstant ist, können Karbid und Oxid aufgrund ihrer Phasenbreite über längere Versuchszeiträume koexistent sein.

Bilden sich keine oder nur ungenügend geschlossene oder gemischte Deckschichten, kann nach Reaktionsgleichungen (G12) und (G13) hauptsächlich von Methan abgeschiedener Kohlenstoff in die Legierung eindringen und an Korngrenzen, aber auch im Korn, Karbidausscheidungen der Elemente Cr, Ti, Nb und Mo bilden.

Typische Karbide sind:



(L10, L11, L19, L24 - L26)

Aufkohlung von Legierungen wird nach mehrtausendstündiger Auslagerung in HTR-Helium bis in Tiefen von einigen Millimetern beobachtet.

Das gleiche gilt für Entkohlungs Vorgänge nach Reaktionsgleichung (G14) (L4, L15, L16, L21, L27).

In Bereichen innerer Oxidation und hoher Karbiddichte ist der verbleibende Mischkristall an den entsprechend verbrauchten Elementen verarmt.

Die in PNP-Helium beobachteten Korrosionen an Legierungen sind meist Kombinationen aus mehreren der oben beschriebenen Vorgänge. Da die Karbiddichte

und Ausscheidungsverteilung sowie die Mischkristallzusammensetzung die mechanischen Eigenschaften einer Legierung bestimmen, wirken sich Aufkohlung und innere Oxidation drastisch auf Festigkeit und Duktilität der metallischen Werkstoffe aus (L9, L28 - L31).

Eine Schlüsselstellung zur Korrosion nimmt das Element Chrom ein. Die meisten Legierungen enthalten etwa 20 Massen% Cr. Sie bilden bei hoher Temperatur an Luft oder in anderen oxidierenden Gasen gegen weitere Oxidation schützende Cr_2O_3 -Schichten aus. Gerade dies ist jedoch in PNP-Helium nicht gewährleistet, da das Oxidationspotential bei niedrigen Wassergehalten nicht mehr ausreicht, Cr_2O_3 zu bilden. Selbst wenn sich Cr_2O_3 -Deckschichten ausbilden, verhindern sie meist nicht das Eindringen von Kohlestoff und Sauerstoff in die Legierung (L4, L11, L17, L27).

Bei niedrigem CO-Gehalt kann eine Cr_2O_3 -Deckschicht auch durch den Legierungskohlenstoff nach Gleichung (G15) reduziert werden (L15, L16, L32 - L34).

Andererseits stellt der hohe Chromgehalt in der Legierung einen großen Vorrat zur Bildung von Cr_{23}C_6 - und Cr_7C_3 -Karbiden zur Verfügung, was einen hohen Grad an Aufkohlung ermöglicht.

Apparaturen zur Simulation von HTR-Bedingungen

Es existiert eine Reihe von großen Anlagen zur Simulation von HTR-Primärgas (L36). Das Trägergas Helium durchläuft einen geschlossenen Kreislauf. Dabei sind zwei Typen von Kreisläufen zu unterscheiden:

1. Extrem gereinigtem Helium wird aus einem "Muttergas" H_2 , CO, CH_4 und N_2 in entsprechenden Konzentrationen zudosiert. Über einer Eisfläche stellt sich dem Taupunkt entsprechend ein Wasserdampfpartialdruck ein. Das Gas wird einer Reihe von parallelgeschalteten Korrosionsöfen und Zeitstandapparaturen, in denen sich die Proben befinden, zugeführt. Das in den Öfen abgereicherte Trägergas wird durch Ausfrieren der Verunreinigungen in Molekülsieb- und Aktivkohlefallen gereinigt und wieder neu dosiert.

2. Das aus den Öfen kommende, abgereicherte Gas wird über heißem Graphit equilibriert und entsprechend den Sollwertabweichungen neu dotiert (L4).

Eine wichtige Rolle spielt die laufende Kontrolle der Gaszusammensetzung mit Gaschromatographen (L37). Der Wassergehalt wird mit Feuchtemessern kontinuierlich aufgezeichnet. Besonders wichtig ist die genaue Kenntnis des tatsächlich vorhandenen Sauerstoffpotentials. O_2 kann in unmeßbar geringen Mengen durch Muttergase oder Leckage eingeschleppt werden. Das Testgas hat dann ein um viele Größenordnungen zu hohes Oxidationspotential. Deshalb schlägt Haage (L38) die laufende Kontrolle mit einer O_2 - ZrO_2 -Meßzelle im Reaktionsofen vor. Sie erlaubt angeblich Messung des Sauerstoffpartialdrucks bis herab zu 10^{-20} Pa!

Die andere Möglichkeit, in kleinen Laboranlagen HTR-Bedingungen zu simulieren, von der auch in dieser Arbeit Gebrauch gemacht wird, besteht in der Verwendung fertiger, im Handel erhältlicher PNP-Gemische ohne Rückführung des Heliums. H. Grimmer (L39) beschreibt eine solche Laboranlage. Zur Gasanalyse wird hier ein Massenspektrometer eingesetzt.

Entwicklungsstand von Schutzmaßnahmen gegen Helium-Korrosion

Um innere Aufkohlung oder Oxidation zu verhindern, muß das Eindiffundieren von Kohlenstoff und Sauerstoff in den metallischen Werkstoff verhindert werden.

Der Versuch, durch Legierungszusätze die Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff und Sauerstoff im Metall herabzusetzen, führt nur zu einer ungenügenden Verbesserung des Korrosionsverhaltens.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff und Kohlenstoff in Nickel sind zwar wesentlich niedriger als in Eisen.

Tabelle 2: Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Kohlenstoff in Eisen, Nickel und Legierungen

Legierung	K	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Lit.
Fe (bcc)	1123	$D = 6.1 \cdot 10^{-9}$	$Q = 168$	$D_0 = 0.4$	(L5)
Ni (fcc)	1123	$D = 3.6 \cdot 10^{-10}$	$Q = 310$	$D_0 = 95000$	(L5)
Fe15Cr15Ni (fcc)	1223	$D = 7.5 \cdot 10^{-8}$	$Q = 168$	$D_0 = 1.2$	(L35)
Ni15Cr15Fe (fcc)	1223	$D_1 = 4.3 \cdot 10^{-10}$	$Q = 188$	$D_0 = 0.044$	(L35)
		$D_2 = 2.5 \cdot 10^{-9}$	$Q = 237$	$D_0 = 0.03$	(L35)
$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$ D_1 für Diffusion im Korn D_2 für Diffusion entlang Korngrenzen					

Aus diesem Grund werden auch Nickelbasislegierungen bevorzugt. Bei geplanten Standzeiten von 10^5 h und länger ist der Effekt aber als vernachlässigbar zu betrachten.

In diesem Zusammenhang ist auch der Versuch, Legierungen durch inerte, metallische Deckschichten zu schützen, als nahezu wirkungslos einzuschätzen. Bates (L40) hat gezeigt, daß eine 200 μm starke Nickelschicht auf Incoloy 800 keine Schutzwirkung hat. Kohlenstoff diffundiert durch die Nickelschicht und kohlte die darunterliegende Legierung nach nur 1000 h bis in eine Tiefe von 400 μm stark auf, während unbeschichtete Proben nur 200 μm tief beeinflußt werden. Da Nickel in PNP-Helium kein Oxid bildet, kommt ein zusätzlicher negativer Effekt zum Tragen. Die Zersetzung von Methan und dadurch bedingte Kohlenstoffabscheidung wird durch metallische Oberflächen katalytisch beschleunigt (L4, L41 - L43). Dadurch ist die erhöhte Aufkohlung der beschich-

teten Proben bedingt. Auch von karbidischen Deckschichten - dies sei hier vorweggenommen - ist keine Schutzwirkung durch Funktion als Diffusionsbarriere für Kohlenstoff zu erwarten, da die Karbide aufgrund ihrer Phasenbreite hohe Fehlstellenkonzentrationen aufweisen.

Wirksamen Schutz gegen Aufkohlung und innere Oxidation von Legierungen bieten ausschließlich thermodynamisch stabile, dicht geschlossene Oxideckschichten (L4, L22, L23, L27).

Die Wirksamkeit von Cr_2O_3 -Schichten ist zweifelhaft, wie auch die bisherigen Korrosionsuntersuchungen zeigen, da die thermodynamische Stabilität innerhalb der PNP-Gasspezifikationen nicht grundsätzlich gewährleistet ist (L4, L15, L16, L20, L27, L32).

Dies gilt auch für in-situ gebildete wie für durch Voroxidation erzeugte Cr_2O_3 -Schichten, da diese durch PNP-Helium wieder reduziert werden können. Bei Voroxidation an Luft werden auch Ni-Oxide gebildet, die in PNP-Helium wieder zu elementarem Nickel reduziert werden, was wiederum erhöhte Kohlenstoffabscheidung bedingt (L41).

Schützende Oxideckschichten sollten aus Oxiden der Elemente Si, Ti oder Al bestehen, die sich in PNP-Helium auf Legierungen in situ ausbilden. Ausgehend von zur Diskussion stehenden kommerziellen Legierungen kann dies auf zwei Wegen erreicht werden:

1. Durch Legierungsmodifikation, d.h. durch Erhöhung des Gehalts an Si, Ti und Al. Dem sind natürlich enge Grenzen gesetzt, da gerade diese Elemente durch Ausscheidungsbildung die mechanischen Eigenschaften und Bearbeitbarkeit von Legierungen entscheidend mitbestimmen.
2. Durch Beschichtung, d.h. Anreicherung eines oder mehrerer potentieller Oxidbildner in einer dünnen Oberflächenzone. Limitierend dürfte wohl bei dieser Möglichkeit die technische Durchführbarkeit einer Beschichtung sein.

Als Schichten gegen Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasislegierungen sind vor allem Aliterschichten und deren Co-, Cr-, Si- und Y-haltige Derivate in die Technik eingeführt (L44 - L53). Sie bestehen hauptsächlich aus Ni, Al

und NiAl und werden im sogenannten Einpackverfahren hergestellt. Ihr Einsatz im Gasturbinenbau beruht auf der hervorragenden Oxidationsbeständigkeit durch Ausbildung deckender Al_2O_3 -Schichten.

Speziell gegen Aufkohlung sind eine Reihe von anderen nach dem CVD-Verfahren hergestellte Schichten untersucht. Brown und Mitarbeiter (L54, L55) verwenden SiO_2 -Auflageschichten gegen Koksbildung und damit verbundener Aufkohlung von Legierungen in petrochemischen Anlagen.

Stephenson e.a. (L56) setzen erfolgreich W-, Mo- und TiN-Schichten gegen Aufkohlung und Erosion in Kohlevergasungsanlagen ein. R.A. Perkins (L11) beschreibt die Verwendung von CVD-Silizierschichten gegen Aufkohlung und G. Wahl e.a. (L57, L58) die Herstellung von Silizier- und Si-Ti-haltigen Schichten. G. Wahl, A.R. Nicoll und U.W. Hildebrand (L53) stellen dar, wie Diffusionsschichten ideal aufgebaut sein sollten, um oxidische Passivierungsschichten auszubilden.

Bei Beschreibung des erstgenannten Weges der Legierungsmodifikation, was ihren Gehalt an Si, Ti und Al betrifft, untersuchen Stringer e.a. (L59) SiO_2 -Schichten ausbildende Legierungen, indem sie den Siliziumgehalt erhöhen. Um den ungünstigen Einfluß der Nickelsilizidbildung zu umgehen, wird den Legierungen Siliziumkarbid zugegeben.

In einer sehr umfangreichen Untersuchung von D.W. McKnee (L22) werden die Zusätze Si, Al und Ti auf der Basis einer Ni-20Cr-Legierung variiert und ihr Einfluß auf das Korrosionsverhalten in simuliertem HTR-Helium beobachtet. Die Legierungen Ni-20Cr-2Al-2Ti, Ni-20Cr-2Al-8Ti und Ni-20Cr-5Ti zeigen den größten Aufkohlungswiderstand.

M.R. Warren e.a. (L60) zeigen, daß eine Mn-Ti-modifizierte Legierung auf der Basis von Inconel 617 gute Aufkohlungsbeständigkeit besitzt. Zu hervorragenden Ergebnissen gelangt A.V. Dean (L61 - L63), indem er in kommerziellen Legierungen den Titangehalt erhöht. Die Legierung M21 mit 2.3 - 3.3 Massen% Titan angereichert erfährt auch nach 4000 h in HTR-Helium bei 1273 K nahezu keine Erhöhung des Kohlestoffgehalts und keine innere Oxidation.

H. Schuster und Mitarbeiter (L4) haben eine Legierung mit auf 10 Massen% reduziertem Chrom- und 2.5 Massen% Titangehalt entwickelt, die ebenso wirksam Aufkohlung und innere Oxidation in PNP-Helium unterbindet.

Allgemein ist in der Literatur ein Vorbehalt gegen Titan als Oxidbildner zu bemerken. In oxidierenden Atmosphären stellen TiO_2 -Oberflächenschichten tatsächlich keinen Schutz gegen weitere Oxidation dar, da der Oxidationsmechanismus Sauerstoffionentransport über Anionenleerstellen in Rutil durch die Oxidschicht zur Phasengrenze Metall-Oxid zuläßt. Umso erstaunlicher ist, daß gerade Titan immer wieder in Zusammenhang mit HTR-Korrosion eine ausgesprochen positive Wirkung zugeschrieben wird. So führt Stanley (L64) die Tatsache, daß die Legierung 321 im Gegensatz zu anderen Edelstählen (304, 316, 347) in Methan-Wasserstoffgemisch nicht aufgekühlt wird, auf deren Titangehalt und die Ausbildung einer " TiO_2 "-Schicht zurück. Rosenwasser und Johnson (L65) beobachten einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Aufkohlungsbständigkeit und Titangehalt von Legierungen in HTR-Helium. Bates, Graham und Lupton (L8, L23) sehen einen ähnlichen Zusammenhang. Sie zeigen auch, daß die Ausbildung schützender Oxidschichten auf Al- und Ti-haltigen Legierungen entscheidend vom Al/Ti-Verhältnis abhängt.

Der Literatur ist nicht zu entnehmen, um welche Titanverbindungen es sich handelt, die zusammen mit anderen Legierungselementen stabile und dichte Diffusionsbarrieren für Kohlenstoff und Sauerstoff bilden.

Literaturverzeichnis

- L1 H. Nickel, High Temperatures - High Pressures, 8
123 - 141 (1976)
- L2 H. Nickel, Chem.Ing.Tech., 49/8, 639 - 650 (1977)
- L3 H. Nickel, F. Schubert, H. Schuster in "Behaviour of High
Temperature Alloys in Aggressive Environments", Proc. of the
Petten Int.Conf., The Metals Society, London, 105 - 122 (1980)
- L4 H. Schuster, F. Schubert, W. Quadackers in "Aufbau von Oxid-
schichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre techn. Bedeutung",
A. Rahmel (editor), Deutsche Ges. f. Metallkunde, Oberursel,
121 - 143 (1983)
- L5 P. Kofstad, CIIR-Report, (März 1976)
- L6 J. Pfeifer, techn. Notiz IRW-TN-78/77 (1977)
- L7 Schubert, Scheidler, Protokoll der UG1-Sitzung des AK 8 der
EG-HTR (Nov. 1982)
- L8 H.G.A. Bates, L.W. Graham, D.F. Lupton, U. Schmidt
HTMP-Report 8 (1977)
- L9 R. Bauer, B. Fürst, G. Wahl, "Thermodynamik der Oxidation und
Aufkohlungsverhalten von HT-Legierungen in HTR-Helium",
Mannheim (1977)
- L10 R.A.U. Huddle, Koll. ü. Werkst. f. Anlagen zur Nutzung nukl.
Prozeßwärme, KFA Jülich (Okt. 1974)
- L11 R.A. Perkins, "Carburisation of High Temperature Alloys",
Palo Alto Calif. USA (1980)

- L12 F.J. Glaze, Interne Notiz IRW-IB-30/74 (Dez. 1974)
- L13 F.J. Glaze, J.P. Pfeifer, Interner Bericht IRW-IB-21/75 (Okt. 1975)
- L14 L.W. Graham, K.G.E. Brenner, Contr. to the 8th Int. Congr. Metallic Corrosion, Mainz BRD (Sept. 1981)
- L15 L.W. Graham, K.G.E. Brenner, R.M. Warren, HTMP Tech. Memorandum No. 8212/2 (1982)
- L16 wie L15, No. 8212/3 (1982)
- L17 R.J. Pearce, R.J. Taunt, Cent. El. Gen. Board, Report RD/B/N 3914 Job No. XE 096 (Juni 1977)
- L18 O. Demel, HTMP Report No. 27 (Juni 1978)
- L19 M.R. Warren, HTMP Report No. 21 (Mai 1978)
- L20 G.Y. Lai, W.R. Johnson, Report GA-A15790 (März 1980)
- L21 T. Hirano, M. Okoda, H. Araki, T. Noda, H. Yoshida, R. Watanabe, Metallurgical Trans., 12A, 451 - 457 (1981)
- L22 D.W. McKee, Werkstoffe u. Korrosion, 34, 51 - 61 (1983)
- L23 D.F. Lupton, KEA-IRW-Bericht Jül-1639 (Jan. 1980)
- L24 W. Jakobeit, K. Schneider, BBC, interner Bericht (1979)
- L25 Ch.T. Sims, W.C. Hagel, "The Superalloys", John Wiley & Sons, New York (1972)
- L26 R. Stickler in "High Temperature Materials in Gas Turbines", P.R. Sahm, M.O. Speidel (editors), Amsterdam (1974), 115 - 149

- L27 Becks, Interatom-Bericht Nr. 55.05727.7 (Dez. 1982)
- L28 W. Betteridge, Koll. ü. Werkst. f. Anlagen zur Nutz. nukl. Prozeßwärme, KFA-Jülich (Okt. 1974)
- L29 P.J. Ennis, D.F. Lupton, H. Schuster, Techn. Notiz IRW-TN-107/79 (1979)
- L30 W.R. Herda, J.B. Maylor, Werkstoffe u. Korrosion, 28, 73 - 77 (1977)
- L31 H.-P. Meurer, H. Breitling, E.D. Grosser in "Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments", Proc. of the Petten Int. Conf., The Metal Society, London (1980), 1005 - 1015
- L32 K.G.E. Brenner, Tech. Memorandum No. 8001/3 HTMP (Jan. 1980)
- L33 W.J. Quadakkers, KFA Techn. Notiz IRW-TN-46/83, (Apr. 1983)
- L34 W.J. Quadakkers, M. Rudich, KFA Techn. Notiz IRW-TN-41/83 (Apr. 1983)
- L35 O. Demel, Radex-Rundschau, 2, 201 - 209 (1977)
- L36 M. Fleischer, H. Stechemesser, W. Bertram, KFA ZAT-Bericht 25-III.1-7 (Mai 1975)
- L37 H.F. Mollet, HTMP Report No. 22 (Mai 1978)
- L38 R. Haange, HTMP Report No. 40 (Apr. 1979)
- L39 H. Grimmer, EIR-Bericht TM-43-81-6 (Mai 1981)
- L40 H.G.A. Bates, HTMP Tech. Note No. 1 (Mai 1976)
- L41 J. Perkins, A. Goldberg, Oxidation of Metals, 11/1, 23 - 56 (1977)

- L42 T. Shikama, T. Tanabe, M. Fujitsuka, M. Kitajima, H. Yoshida,
R. Watanabe, Metallurgical Trans., 11A, 1589 - 1598 (1980)
- L43 T. Shikama, T. Tanabe, T. Hirano, M. Fujitsuka, Y. Sakai,
H. Araki, H. Yoshida, Zeitschrift Metallkunde, 70/1, 30 - 35 (1981)
- L44* M. Lambertin, Z. El Majid, J.P. Larpin, J.C. Colson
- L45* A. Takai, K. Nii, M. Yamazaki
- L46* M.E. El-Dahshan
- L47* R. Streiff, J.M. N'Gandu Mnamba
- L48* C. Yulin, Z. Yunvong, Mo Longsheng, Y. Zhonglin
- L49* L. Hanyi
- * in 3rd JIM Int. Symp. on "High Temp. Corr. of Metals and Alloys",
Lake Yamanaka, Japan (Nov. 1982)
- L50 J. Stringer, D.P. Whittle in High-Temperature Materials in Gas
Turbines, P.R. Sahm, M.O. Speidel (editors), Amsterdam (1974),
283 - 312
- L51 S.G. Young, D.L. Deadmore, Thin Solid Films, 73, 373 - 378 (1980)
- L52 KH.G. Schmitt-Thomas, G. Johnner, H. Meisel, Werkstoffe und Korrosion,
32, 255 - 264 (1981)
- L53 G. Wahl, A.R. Nicoll, U.W. Hildebrand in "Aufbau von Oxidschichten
auf HT-Werkstoffen und ihre techn. Bedeutung", A. Rahmel (Heraus-
geber), Dt. Ges. f. Metallkunde eV (1983), 209 - 243
- L54 D.E. Brown, J.T.K. Clark, J.J. McCarroll, M.L. Sims, DPA-Offen-
legungsschrift 2613787 (März 1976)

- L55 D.E. Brown, J.T.K. Clark, A.I. Foster, J.J. McCaroll,
M.S. Richards, M.L. Sims, M.A.M. Swidzinski, CVD-Conf.,
Spanien (1981)
- L56 J.B. Stephenson, D.M. Soboroff, H.O. McDonald, Thin Solid Films,
40, 73 - 80 (1977)
- L57 G. Wahl, F. Schmaderer, M. Metzger, A.R. Nicoll, Thin Solid
Films (1981)
- L58 G. Wahl, B. Fürst in Proc. of VI Int. CVD-Conf., L.F. Donaghey,
P. Rai-Choudhury, R.N. Tauber (editors) ECS (1977), 529
- L59 J. Stringer, D.P. Whittle, I.G. Wright, V. Nagarajan, M.E. El Dahshan
in Proc. 8th Int. Cong. on Met. Corr., Mainz (1981)
- L60 M.R. Warren, R.H. Cook, H.G.A. Bates, HTMP Report No. 46
(Aug. 1979)
- L61 A.V. Dean, KFA-Bericht IRW-IB-24/78 (1978)
- L62 A.V. Dean, H. Hoven, D.F. Lupton, KFA interner Bericht IRW-IB-7/79
(Jan. 1979)
- L63 A.V. Dean in "Behaviour of HT-Alloys in Aggressive Environments",
Proc. of the Petten Int. Conf., The Metals Soc., London (1980),
271 - 298
- L64 J.K. Stanley, Proc. of. AIME Symp. on HT Corrosion in Mixed
Environments (1972) 143 - 153
- L65 S.N. Rosenwasser, W.R. Johnson, Report GA-A14407 (Jul. 1977)
- L66 K. Krompholz, J. Ebberink, G. Meuken, Beitrag zum 8ten Int. Kongr.
Met. Corr., Mainz (Sept. 1981)
- L67 C. Scholz, Diplomarbeit LMU München (1980)

- L68 O. Kubaschewski, E. Evans, C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press (1958 u. 1967)
- L69 D.R. Stull, H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., NSRDS, Nat. Bur. Stand. (U.S.), 37, (1971)
- L70 I. Barin, O. Knacke, G. Kubaschewski, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Berlin (1973) und Ergänzungsband (1977)
- L71 W. Koch, "Metallkundliche Analyse", Weinheim (1965)
- L72 H. Hantsche, GIT, 25, 682 - 698 (1981)
- L73 H. Malissa, "Handbuch der mikrochemischen Methoden", Band IV "Elektronenstrahl-Mikroanalyse", Wien (1966)
- L74 N.C. MacDonald, SEM-Proc. I, IITRI Chicago, 89 - 96 (1971)
- L75 H. Hantsche, Microscopica Acta, 87/2, 97 - 128 (1983)
- L76 L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber (Editors), "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries Inc., Eden Prairie, USA (1976)
- L77 S. Hofmann, Surface and Interface Analysis, 2/4, 148 - 160 (1980)
- L78 A. Schnaas, Dissertation, Düsseldorf (1977)
- L79 G. Chattopadhyay, H. Kleykamp, Zeitschrift Metallkunde, 74/3, 182-187 (1983)
- L80 W. B. Pearson, "Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press, Oxford, Vol. I (1958), Vol. II (1967)
- L81 J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", The Clarendon Press, Oxford (1956)

Lebenslauf

- 5.2.1953 geboren in Kempten als Sohn des Komponisten Bernd Scholz und seiner Frau Hilde Scholz, geborene Weber.
- Mai 1953 Umzug nach Schliersee/Obb.
- Sept. 1959 Einschulung in die Volksschule Schliersee
- Sept. 1963 Besuch des humanistischen Gymnasiums Tegernsee
- Mai 1972 Reifeprüfung am Gymnasium Tegernsee
- 1972 - 1973 Absolvierung von Wehr- und Ersatzdienst
- Okt. 1973 Immatrikulation an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Fachrichtung Chemie
- Nov. 1978 Mündliche Diplomhauptprüfung im Fach Chemie an der Universität München
- Febr. 1979 Beginn der Diplomarbeit bei Prof. Dr. J.J. Nickl am anorganisch-chemischen Institut der Universität München
- April 1980 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. J.J. Nickl am anorganisch-chemischen Institut der Universität München.

